

ZUR DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT
SILYLIERTER, GERMYLIERTER UND
STANNYLIERTER MONO(ORGANYL)DIIMINE

Werner Schneid

1977



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555616_0001

ZUR DARSTELLUNG UND REAKTIVITÄT SILYLIERTER, GERMYLIERTER
UND STANNYLIERTER MONO(ORGANYL)DIIMINE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Werner Schneid
aus
Augsburg

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. N. Wiberg
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 1. April 1977

Die Experimente zu vorliegender Arbeit wurden vom November 1971 bis Oktober 1976 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. Nils Wiberg

durchgeführt. Für seine unerschöpflichen, erfindungsreichen Anregungen, seinen erfahrenen wissenschaftlichen Rat und nicht zuletzt für sein freundschaftliches Interesse sei ihm an dieser Stelle herzlich gedankt.

Meinen Laborkollegen von einst und jetzt bin ich für ihre hilfsbereite Kameradschaft sehr dankbar. Die Zeit, die ich mit ihnen verbrachte, wird mir in unvergeßlicher Erinnerung bleiben.

Dank gilt auch Herrn Dr. H. Bachhuber und Frau D. Ewald für massenspektrometrische und Herrn Dr. J. Kroner für photoelektronenspektroskopische Messungen. Den Institutsangestellten, die mit ihren Messungen Ergebnisse sichern halfen, sei gleichfalls herzlich gedankt, insbesondere Frl. G. Bienlein für die Anfertigung ungezählter Kernresonanzspektren, Fr. L. Moser und H. K. Schönauer für die Durchführung der Elementaranalysen, Fr. G. Hanatschek für Messungen am IR-Gerät und nicht zuletzt den Herren H. Lenke, A. Ochs und H. Giesa für die prompte und geschickte Anfertigung und Reparatur von Glasgeräten.

Besonderer Dank gilt auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für zeitweilige finanzielle Unterstützung meiner Arbeit.

Meinen Eltern

PROLOG

Τόδε τὸ ἔργον ἰδὼν προσέφη νεφεληγερέτα Ζεὺς·

"τέκνον ἐμόν, ποῖόν σε ἔπος φύγεν ἕρκος ὀδόντων;"

frei nach Homer

Inhaltsübersicht

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Allgemeiner Teil	6
I. Zur Darstellung silylierter, germylierter und stannylierter Organyldiimine $R-N=N-ER_3^I$ ($E = Si, Ge, Sn$)	6
1.1. Allgemeiner Überblick	6
1.2. Experimentelle Befunde zur "Dehydrierung" silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine mit Azodicarbonsäureester	10
1.2.1. Dehydrierung von Hydrazinen $R-NH-NH-ER_3^I$ und $R-N(ER_3^I)-NH_2$ ($E = Si, Ge$)	10
1.2.2. Dehydrierung von Hydrazinen $R-NH-N(ER_3^I)_2$ bzw. $R-N(ER_3^I)-NH(ER_3^I)$ ($E = Si, Ge, Sn$)	13
a. Methyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazin	13
b. Methyl-bis(trimethylgermyl)-hydrazin	17
c. Methyl-bis(trimethylstannyl)-hydrazin	18
1.2.3. "Dehydrierung" von Hydrazinen $PhN(SnMe_3)-N(SnMe_3)(ER_3^I)$	20
1.3. Mechanistische Überlegungen zur Dehydrierung silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine ..	21
1.4. Weitere Darstellungsmethoden und -versuche für silylierte und stannylierte Organyldiimine $R-N=N-ER_3^I$ ($E = Si, Sn$)	26
1.4.1. Zur Darstellung von Methyl-trimethylsilyl-diimin	26
a. Thermolyse des Alkalimetalltosylhydrazids $TosN(Me)-N(M)(SiMe_3)$	26
b. Oxidation von Lithium-bis(trimethylsilyl)-methylhydrazid	27
c. Methylierung von Bis(trimethylsilyl)diimin	28
1.4.2. Zur Darstellung eines trimethylstannylierten Organyldiimins	29
a. Oxidation von Methyl-tris(trimethylstannyl)hydrazin ..	29
b. Trimethylstannylieung silylierter und germylierter Organyldiimine	30

2.	Eigenschaften einiger silylierter und germylierter Organyldiimine	32
2.1.	Zur Struktur der silylierten und germylierten Organyldiimine	33
2.1.1.	Verbindungsgeometrie	33
2.1.2.	Elektronenstruktur	34
2.2.	Thermolyse silylierter und germylierter Organyldiimine .	39
2.2.1.	Experimentelle Befunde	39
a.	Thermolyse von $X-CH_2-N=N-EMe_3$ ($X = H, Ph$; $E = Si, Ge$)	40
b.	Thermolyse von $tBu-N=N-ER'_3$ ($E = Si, Ge$; $R' = Me, OMe$) ...	44
c.	Thermolyse von $Ph-N=N-SiR'_3$ ($R' = Me, OMe$)	46
2.2.2.	Mechanistische Überlegungen	47
2.3.	Zur Reaktivität silylierter Organyldiimine	54
2.3.1.	Reaktion silylierter Organyldiimine mit Sauerstoff	54
2.3.2.	Umsatz silylierter Organyldiimine mit Basen	56
a.	Umsatz von $X-CH_2-N=N-SiMe_3$ ($X = H, Ph$) mit Natrium- hexamethyldisilazan	56
b.	Umsatz silylierter Organyldiimine mit Phenyl- und Methyl-lithium	57
2.3.3.	Umsatz der silylierten Organyldiimine mit Säuren	59
a.	Umsatz silylierter Organyldiimine mit Trimethylboran ...	59
b.	Umsatz silylierter Organyldiimine mit Methanol	62
3.	Darstellung und Eigenschaften einiger Organyldiimine $R-N=N-S$ ($S = \text{anorganischer Rest}$)	64
3.1.	Boryl-organyldiimine	65
3.1.1.	Darstellung von Boryl-organyldiiminen	66
3.1.2.	Struktur und spektroskopische Eigenschaften der Boryl- organyldiimine	68
3.1.3.	Mechanistische Überlegungen	71
3.2.	Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiimine	74
3.2.1.	Darstellung von Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiiminen.	75
3.2.2.	Spektroskopische Eigenschaften der Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiimine	76
3.2.3.	Thermolyse der Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiimine ..	80
3.3.	Zur Darstellung von Sulfonyl-diiminen	86
3.3.1.	Umsatz der silylierten Organyldiimine mit RSO_2Cl ($R = Me, p\text{-Tol}$)	86
3.3.2.	Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Tosylchlorid.	87

4.	Darstellung einiger silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine	88
4.1.	Allgemeiner Überblick	88
4.2.	Darstellung und Konstitution einiger silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine	93
4.2.1.	Silylierte, germylierte und stannylierte Methylhydrazine	93
4.2.2.	Sonstige silylierte, germylierte und stannylierte Organylhydrazine	96
4.2.3.	Silylierte und stannylierte Hydrazone	99
4.2.4.	Silylierte, germylierte und stannylierte Ketazine	101
4.2.5.	Anorganisch substituierte Organyl-silyl-hydrazine	105
4.3.	Zur Silylierung, Germylierung und Stannylie- rung von Organylhydrazinen mit Triorganylelementaminen und -amiden $R_3E-N\equiv$ ($E = Si, Ge, Sn$)	110
4.4.	Zur Silylierung, Germylierung und Stannylie- rung von Organylhydrazinen mit Triorganylelementchloriden R_3ECl ($E = Si, Ge, Sn$)	113
C.	Experimenteller Teil	115
1.	Arbeits-, Meß- und Analysenmethoden	115
2.	Ausgangsverbindungen	116
3.	Versuchsteil	118
Vers. 1	Umsetzung von $R-NH-NH_2$ ($R = Me, PhCH_2$) mit Me_3SiCl	118
2	Umsetzung von $R-NH-NH_2$ ($R = PhCH_2, ^tBu, Ph$) mit R'_1SiCl ($R' = Me, OMe$) in Gegenwart von NEt_3	119
3	Umsetzung von RN_2H_3 ($R = Me, PhCH_2, ^tBu$) mit Me_2NMe_3 ($E = Si, Ge$)	120
4	Umsetzung von MeN_2H_3 mit $Me_3GeNR'_2$ ($R' = Me, Bu$)	121
5	Darstellung von Methyl-bis(trimethylgermyl)-hydrazin..	122
6	Umsetzung von Methyl-trimethylgermyl-hydrazin mit $EtOOC-NH-N=C(OMe_3)(OEt)$	123
7	Umsetzung von RN_2H_3 ($R = Me, Ph_3C$) mit Bis(trimethyl- silyl)-acetamid	124
8	Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazid mit Benzylchlorid	125
9	Umsetzung von Benzylhydrazin mit Bis(trimethylsilyl)- acetamid	126
10	Umsetzung von Benzyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazin mit Bis(trimethylsilyl)-acetamid	126

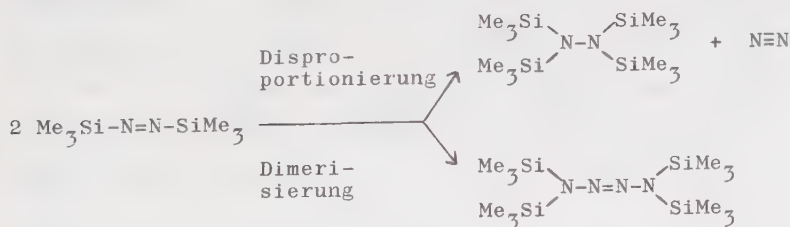
11	Darstellung von Benzyl-tris(trimethylsilyl)-hydrazin ...	127
12	Darstellung von Methyl-bis(trimethylstannyl)-hydrazin ..	128
13	Darstellung von Methyl-tris(trimethylstannyl)-hydrazin .	129
14	Darstellung von Benzaldehyd-N,N-bis(trimethylsilyl)- hydrazon	129
15	Versuche zur Darstellung eines Tosyl-methyl-trimethyl- silyl-hydrazids	130
16-22	Oxidation von $RN_2H_2ER'_3$ ($R = Me, ^tBu, Ph$; $ER'_3 = SiMe_3,$ $Si(OMe)_3, GeMe_3$) mit Azodicarbonsäurediäthylester	132
23	Umsetzung von $Ph_3C-NH-NH-SiMe_3$ mit $EtOOC-N=N-COOEt$	138
24	Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit $EtOOC-N=N-COOEt$	138
25	Umsetzung von $Me-N(SiMe_3)-NH(SiMe_3)$ mit $EtOOC-N=N-COOEt$	139
26	Umsetzung von $Me-NH-N(SiMe_3)_2$ mit $EtOOC-N=N-COOEt$	139
27	Umsetzung von $Me-N=N-SiMe_3$ mit $EtOOC-N=N-COOEt$	140
28	Umsetzung von $CH_2=N-N(SiMe_3)_2$ mit $EtOOC-N=N-COOEt$	141
29	Umsetzung von Diazomethan mit $EtOOC-N=N-COOEt$	141
30	Umsetzung von $MeN_2H_2(GeMe_3)$ und $MeN_2H(GeMe_3)_2$ mit $EtOOC-N=N-COOEt$	142
31	Umsetzung von $Me-NH-N(SnMe_3)_2$ mit $EtOOC-N=N-COOEt$	144
32	Umsetzung von $PhN(SnMe_3)-N(SnMe_3)(SiMe_3)$ mit $EtOOC-N=N-COOEt$	145
33	Umsetzung von $PhN_2(SnMe_3)_3$ mit $EtOOC-N=N-COOEt$	146
34	Umsetzung von $Tos-N(Me)-NH(SiMe_3)$ mit $NaN(SiMe_3)_2$ bzw. $LiBu$	147
35	Umsetzung von $Me_3Si-N=N-SiMe_3$ mit Dimethylsulfat	147
36	Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)-methyl- hydrazid mit Tosylazid	148
37,38	Umsetzung von Methyl- bzw. Benzyl-trimethylsilyl- diimin mit $NaN(SiMe_3)_2$ bzw. NET_3	149
39	Thermolyse von Methyl-trimethylsilyl-diimin	150
40	Thermolyse von Methyl-trimethylgermyl-diimin	150
41,42	Kinetik der Thermolyse von $Me-N=N-SiMe_3$ und $Me-N=N-GeMe_3$	151
43	Thermolyse von Benzyl-trimethylsilyl-diimin	152
44	Thermolyse von $Ph-N=N-SiR'_3$ ($R' = Me, OMe$)	154
45	Thermolyse von $^tBu-N=N-SiR'_3$ ($R' = Me, OMe$)	155
46	Thermolyse von $^tBu-N=N-GeMe_3$: Produkte und Kinetik	156
47	Umsetzung von Phenyl-trimethylsilyl-diimin mit Trimethylchlorstannan	157

48	Umsetzung von $R-N=N-ER'_3$ ($R = Me, {}^tBu$; $ER'_3 = SiMe_3, Si(OMe)_3, GeMe_3$) mit Me_3SnCl	158
49	Umsetzung von Methyl-trimethylsilyl-diimin mit Diethyl-trimethylstannyl-amin	159
50	Umsetzung von $R-N=N-ER'_3$ ($R = Ph, Me, {}^tBu$; $ER'_3 \neq SiMe_3, Si(OMe)_3, GeMe_3$) mit Et_2NSnMe_3	160
51	Umsetzung von Methyl-tris(trimethylstannyl)-hydrazin mit Tosylchlorid	160
52	Umsetzung von Methyl-diimin mit Et_2NSnMe_3	161
53-55	Umsetzung von $R-N=N-SiMe_3$ ($R = Me, {}^tBu, Ph$) mit Sauerstoff ..	161
56	Umsetzung von $Ph-N=N-SiMe_3$ mit Lithiumphenyl	163
57	Umsetzung von $Ph-N=N-SiMe_3$ mit Lithiummethyl	164
58	Umsetzung von $Me-N=N-SiMe_3$ mit Lithiummethyl	165
59-61	Umsetzung von $R-N=N-SiMe_3$ ($R = Me, Ph, {}^tBu$) mit Trimethylboran	166
62	Umsetzung von $Ph-N=N-SiMe_3$ mit Methanol	168
63	Umsetzung von $Me-N=N-SiMe_3$ mit Methanol	169
64	Umsetzung von ${}^tBu-N=N-SiMe_3$ mit Methanol	170
65	Umsetzung von $Ph-N=N-SiMe_3$ mit Diphenylborbromid	170
66	Umsetzung von ${}^tBu-N=N-SiMe_3$ mit Diphenylborbromid	172
67	Umsetzung von ${}^tBu-N=N-SiMe_3$ mit Dimethylborbromid	175
68	Umsetzung von $Ph-N=N-SiMe_3$ mit Dimethylborbromid	176
69	Umsetzung von $Me-N=N-SiMe_3$ mit Me_2BBr	179
70	Umsetzung von $Me-N=N-SiMe_3$ mit Ph_2BBr	179
71	Umsetzung von ${}^tBu-N=N-SiMe_3$ mit Diphenylchlorphosphan	179
72	Thermolyse von tert.-Butyl-diphenylphosphanyldiimin: Produkte und Kinetik	180
73	Umsetzung von ${}^tBu-N=N-SiMe_3$ mit Dimethylchlorphosphan	182
74	Thermolyse von tert.-Butyl-dimethylphosphanyldiimin: Produkte und Kinetik	184
75	Umsetzung von $Ph-N=N-SiMe_3$ mit Diphenylchlorphosphan	185
76	Umsetzung von $Ph-N=N-SiMe_3$ mit Dimethylchlorphosphan	186
77	Umsetzung von $Me-N=N-SiMe_3$ mit Diphenylchlorphosphan	186
78	Thermolyse von Methyl-diphenylphosphanyl-diimin	189
79	Umsetzung von $Me-N=N-SiMe_3$ mit Dimethylchlorphosphan	190
80-82	Umsetzung von $R-N=N-SiMe_3$ ($R = Ph, Me, {}^tBu$) mit Dimethylchlorarsan	191
83-88	Umsetzung von $R-N=N-SiMe_3$ ($R = Ph, Me, {}^tBu$) mit $R'SO_2Cl$ ($R' = Me, p-Tol$)	194
89	Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Tosylchlorid ..	196
D.	Zusammenfassung	197
E.	Literaturverzeichnis	201

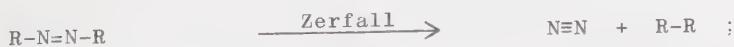


A. Einleitung und Aufgabenstellung

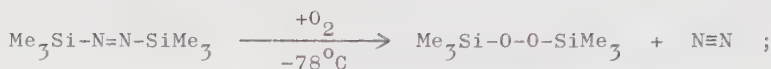
Das vor einigen Jahren im Arbeitskreis N.Wiberg erstmals synthetisierte "blaue" Azosilan Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD) erwies sich zum Unterschied von den reaktionsträgen, mit dem Azosilan gruppenverwandten "gelben" Azoalkanen als außerordentlich reaktionsfähige Azoverbindung¹⁾. So thermolysiert die Verbindung bereits ab -35°C hauptsächlich unter Disproportionierung sowie Dimerisierung in Stickstoff und Tetrakis(trimethylsilyl)hydrazin bzw. -tetrazen:



Azoalkane sind demgegenüber im allgemeinen bis weit über 100°C metastabil und zersetzen sich zudem unter Zerfall in Stickstoff und Kohlenwasserstoffe, z.B.:



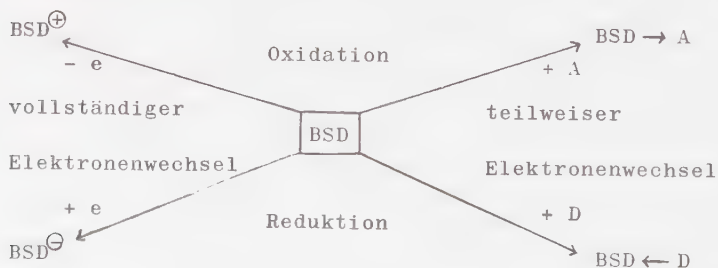
Aber nicht nur gegen Wärme (Thermolyse), sondern auch gegen Luft-sauerstoff (Oxidation) und Wasser (Hydrolyse) ist BSD instabiler. Dabei führt Sauerstoff BSD bereits bei -78°C in Stickstoff und Bis(trimethylsilyl)peroxid, Wasser BSD in Trimethylsilyl-diimin sowie Diimin über:



Sowohl gegen Sauerstoff als auch gegen Wasser sind Azoalkane - sieht man von der Verbrennung bei hohen Temperaturen ab - bekanntlich stabil.

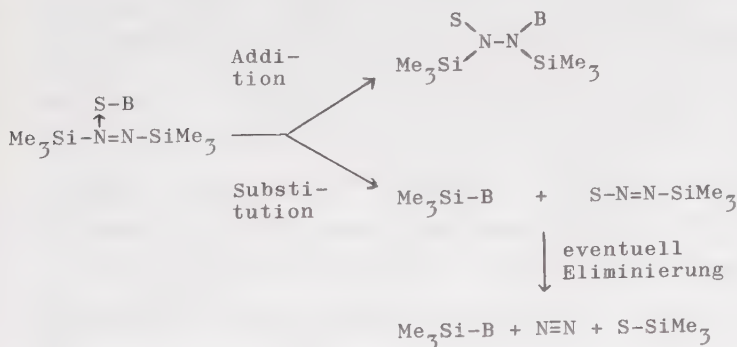
Die auffallende Reaktionsbereitschaft des Azosilansystems läßt sich aus dem Energieniveauschema der Verbindung¹⁾ folgern. Die für chemische Reaktionen bedeutsamen inneren Molekülorbitale von BSD, das oberste elektronenbesetzte n_+ - und das unterste elektronenleere π^* -Molekülorbital, liegen zum Unterschied von den entsprechenden Orbitalen der Azoalkane energetisch sehr hoch bzw. tief. Hieraus ergibt sich zwangsläufig eine besondere Bereitschaft für die Abgabe bzw. Aufnahme von Elektronen, die entsprechend folgendem, experimentell verifiziertem Schema 1 vollständig in einer elektrochemischen Redoxreaktion oder auch nur teilweise in einer Lewis-Säure-Base-Reaktion (Redoxreaktion in weiterem Sinne) erfolgen kann:

Schema 1

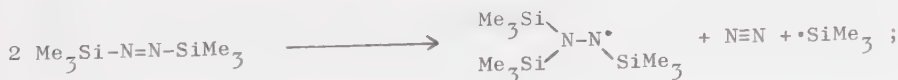


Es entstehen so aus BSD einerseits als primäre Reaktionsprodukte BSD-Kationen bzw. -Anionen und andererseits BSD-Acceptor- bzw. -Donor-Komplexe, die aber in den meisten Fällen chemisch weiterreagieren. So lassen sich BSD-Acceptor-Komplexe mit Nichtmetall-Lewisäuren nicht isolieren (Metall-Lewisäuren führen demgegenüber häufig zu stabilen Komplexverbindungen mit BSD²); man findet nur ihre Folgeprodukte, die sich gemäß Schema 2 formal als BSD-Abkömmlinge aus Redox- oder Substitutionsreaktionen deuten lassen (Acceptor A = S-B mit S = saurem und B = basischem Verbindungsteil z.B. S-B = H-Cl):

Schema 2



Auch für Radikale R[•], die sowohl als Einelektronenacceptoren als auch -donoren wirken, ist eine Anlagerung an BSD unter Bildung von Hydrazyl-radikalen (•BSD-R) möglich. So wird die thermische Disproportionierung von BSD gemäß



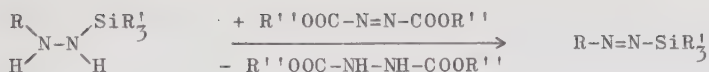
durch Übertragung eines Trimethylsilyl-Radikals von einem BSD- auf ein anderes BSD-Molekül unter Bildung des Tris(trimethylsilyl)hydrazyl-Radikals eingeleitet.

Im Zusammenhang mit den beobachteten krassen Unterschieden der Azoalkan- und Azosilanchemie erschienen Untersuchungen zur Reaktivität von gemischt organyl-silyl-substituierten Azoverbindungen $R-N=N-SiR'_3$ u.a. wegen der Frage nach den Konsequenzen einer "chemischen Kreuzung" zwischen den reaktionsträgen Azoalkanen und den reaktionsfreudigen Azosilanen von Interesse. Es wurde mir daher die Aufgabe gestellt, das Verhalten silylierter Organyldiimine gegen Wärme, Sauerstoff, Wasser, Säuren, Basen usw. zu überprüfen. Dabei sollten insbesondere Umsetzungen der Organyl-silyl-diimine mit anorganischen Lewissäuren, die gemäß



zu neuen, mit anorganischen Resten (S z.B. R'_3Ge , R'_3Sn , R'_2B , R'_2P usw.) substituierten Organyldiiminen führen konnten, intensiv untersucht werden. Zum Unterschied von den substituierten Silyldiimininen $R_3Si-N=N-S$ (siehe oben) ist für die substituierten Organyldiimine $R-N=N-S$ nach bisherigen Untersuchungen an Aryldiazonium-Verbindungen eine verbindungszerstörende Eliminierung von R-S weniger wahrscheinlich.

Da zu Beginn der Untersuchungen noch keine brauchbaren Methoden zur Darstellung größerer Mengen reiner Organyl-silyldiimine in der Literatur beschrieben waren, wurde zunächst nach einem geeigneten Syntheseweg für $R-N=N-SiR'_3$ gesucht. Er wurde in der gemäß



ablaufenden Dehydrierung geeigneter Organyl-silyl-hydrazine mit Azodicarbonsäureestern aufgefunden. Die Methode ließ sich auch zur Darstellung von Organyl-germyl-diiminen (nicht dagegen zur Darstellung von Organyl-stannyl-diiminen) nutzen. Die zur Darstellung der anorganischen Organyldiimine benötigten (und bei der Thermolyse der anorganischen Organyldiimine anfallenden) silylierten, germylierten und stannylierten Organyl-hydrazine mußten dabei in vielen Fällen erstmals synthetisiert werden.

Dem Besprochenen zufolge gliedert sich die nachfolgende Arbeit in

- 1) Darstellung einiger silylierter, germylierter und stannylierter Organyldiimine,
- 2) Eigenschaften einiger silylierter und germylierter Organyldiimine,
- 3) Darstellung und Eigenschaften einiger Boryl-, Phosphanyl- und Arsanyl-organyl-diimine,
- 4) Darstellung und Eigenschaften einiger silylierter, germylierter und stannylierter Organylhidrazine.

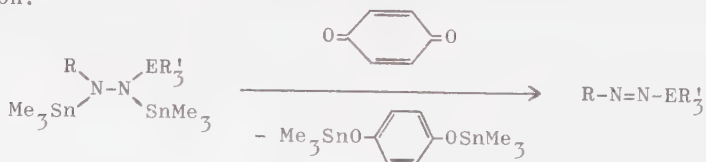
B Allgemeiner Teil

1. Zur Darstellung silylierter, germylierter und stannylierter Organyldiimine $R-N=N-ER'_3$ ($E = Si, Ge, Sn$)

1.1. Allgemeiner Überblick

Als erste Verbindungen des Typs $R-N=N-ER'_3$ ($E = Si, Ge, Sn$) wurden von U. Wannagat et al.³⁾ 1964 Aryl-silyl-diimine $Ar-N=N-SiR'_3$ ($Ar = Ph, p-Tol$; $R' = Me, Et, i-Pr$) als stark verunreinigte, nicht in Reinsubstanz erhältliche Produkte der Oxidation von $Ar-NLi-NH-SiR'_3$ mit Luft bzw. von $Ar-NLi-NLi-SiR'_3$ mit Brom nachgewiesen. 1970 erhielt dann H. Watanabe⁴⁾ durch drastische Behandlung monosilylierter Arylhydrazine mit Bis(tert.-butyl)-peroxid ebenfalls Aryl-silyl-diimine. Wieder fielen jedoch die Azoverbindungen stark verunreinigt an und ließen sich nicht in Reinsubstanz isolieren.

Als Methode zur Reindarstellung einiger silylierter und germylierter Organyldiimine eignet sich demgegenüber das von N. Wiberg und M. Veith⁵⁾ 1971 gefundene, etwas umständliche Verfahren der Destannylierung von Bis(trimethylstannyl)-hydrazinen mit p-Benzo-
chinon.



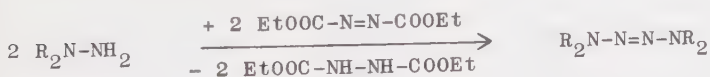
Es konnten hierdurch $Ph-N=N-SiMe_3$, $tBu-N=N-SiMe_3$ und $Ph-N=N-GeMe_3$ analysenrein, $Me-N=N-SiMe_3$ verunreinigt erhalten werden.

Unter Verwendung von Chloranil als Oxidationsmittel gelang es dann

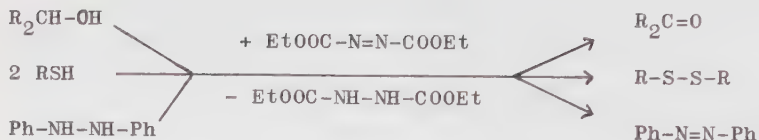
1974 H. Watanabe⁶⁾, einige Aryl-silyl-diimine $\text{Ar-N=N-SiR}'_3$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{p-Tol}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$) rein darzustellen. Auch einige Aryl-germyl-diimine $\text{Ar-N=N-GeR}'_3$ ($\text{Ar} = \text{Ph}, \text{p-Tol}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$) konnten von R. Baudet et al.⁷⁾ 1972 mittels des Wannagatschen Verfahrens - allerdings zu 30 bis 50%ig verunreinigt - erhalten werden.

Allen diesen Verfahren ist zu eigen, daß sie mit sehr starken Oxidationsmitteln (p-Benzochinon, Chloranil, Brom) arbeiten, weswegen eine Darstellung empfindlicherer Diimine auf diesen Wegen nicht möglich ist. Wir suchten deshalb nach einem allgemeinen Oxidationsverfahren, das, ausgehend von leicht zugänglichen silylierten, germylierten und stannylierten Organylhydrazinen, in möglichst hohen Ausbeuten zu reinen Diiminen des Typs $\text{R-N=N-ER}'_3$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) führt und fanden dieses schließlich in der Umsetzung von besagten Organylhydrazinen mit Azodicarbonsäuredialkylestern.

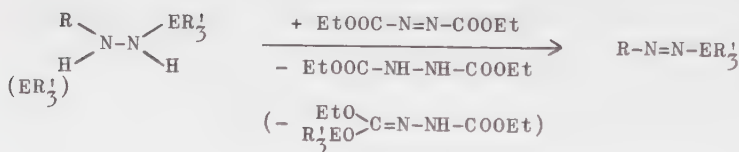
Als O. Diels im Jahre 1923 die Verbindungsklasse der Azodicarbonsäuredialkylester entdeckte und begann, ihre Chemie genauer zu untersuchen, konnte er feststellen, daß sie unter anderem auch als Dehydrierungsmittel zu wirken vermögen⁸⁾. Nach



stellte er zum erstenmale Tetraallyl-tetrazen dar ($\text{R} = \text{CH}_2=\text{CH-CH}_2$). Erst 1966 und 1967 wurde Azodicarbonsäurediäthylester wieder erfolgreich als Dehydrierungsmittel verwendet^{9,10)}, z.B.:



Wie nunmehr gefunden wurde, führen Azodicarbonsäureester geeignete silylierte und germylierte Organylhydrazine gemäß

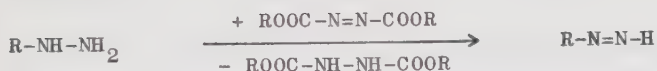


unter Dehydrierung im engeren (Abspaltung von H/H) oder weiteren Sinne (Abspaltung von R'₃E/H) in Silyl- bzw. Germyl-organyldiimine über. Folgende Azoverbindungen sind hierdurch einfach, in guten Ausbeuten und analysenrein zugänglich geworden:

Azoverbindung	Fp. (°C)	Sdp. (°C/Torr)	Farbe
Me-N=N-SiMe ₃	-51/-49	71.2-71.4/720	rot
Me-N=N-GeMe ₃	-41/-38	25/30-20	rotorange
^t Bu-N=N-SiMe ₃	-32/-30	25/5	rot
^t Bu-N=N-Si(OMe) ₃	-26/-24	25/0.1	kirschrot
^t Bu-N=N-GeMe ₃	-29/-28	25/1	rotorange
PhCH ₂ -N=N-SiMe ₃	-15/-14	30/0.01	rot
Ph-N=N-SiMe ₃	-4/-2	25/0.01	blau
Ph-N=N-Si(OMe) ₃	Zers.	Zers.	blau

Trotz zahlreicher Versuche ist es bisher weder auf dem Wege einer Dehydrierung von stannylierten Organylhydrazinen noch auf anderen Wegen gelungen, Stannyl-organyldiimine R-N=N-SnR'₃ zu synthetisieren.

Nur am Rande sei bemerkt, daß natürlich auch nicht-substituierte Organylhrazine von Azodicarbonsäureester dehydriert werden:



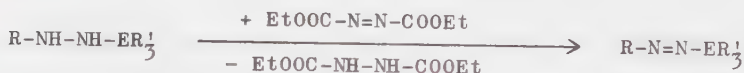
Nur sind die gebildeten Organyldiimine thermolabil; sie zerfallen rasch in Stickstoff und Kohlenwasserstoff RH^{11}). Entsprechendes gilt für organylsubstituierte Organylhrazine (= Diorganylhrazine), wie die oben besprochene Reaktion von Hydrazobenzol mit Azodicarbonsäureester lehrt.

Nachfolgend werden nun zunächst experimentelle Befunde, dann mechanistische Überlegungen zur Dehydrierung silylierter, germylierter und stannylierter Organylhrazine mittels Azodicarbonsäureester und schließlich weitere Verfahren zur Darstellung von Diimin des Typs $\text{R-N=N-ER}'_2$ diskutiert.

1.2 Experimentelle Befunde zur "Dehydrierung" silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine mit Azodicarbonsäureester

1.2.1. Dehydrierung von Hydrazinen $R-NH-NH-ER'_3$ und $R-N(ER'_3)-NH_2$ ($E = Si, Ge$)

Setzt man Hydrazine des Typs $R-NH-NH-ER'_3$ ($R = Me, PhCH_2, ^tBu, Ph$; $ER'_3 = SiMe_3, Si(OMe)_3, GeMe_3$) mit $EtOOC-N=N-COOEt$ in Et_2O , $n-Bu_2O$ bzw. CH_2Cl_2 als Lsm. um, so erhält man in nahezu quantitativer Reaktion Diimine des Typs $R-N=N-ER'_3$ (Versuche 16-22):



Die Reaktion läuft im Falle der trimethylelement-substituierten Hydrazine bereits bei Temperaturen um -60° bis $-70^\circ C$ sehr rasch ab, benötigt aber im Falle der trimethoxyelement-substituierten Hydrazine selbst bei RT noch etwa eine Stunde. Es fällt nach Reaktionsbeginn alsbald $EtOOC-NH-NH-COOEt$ aus, und die Lösung nimmt die Farbe des jeweils gebildeten Diimins an (vgl. hierzu 1.1). Durch Destillation (bzw. bei $Ph-N=N-Si(OMe)_3$ durch Umkristallisation) lassen sich die Azoverbindungen in 60 bis 95%iger Ausbeute analysenrein erhalten.

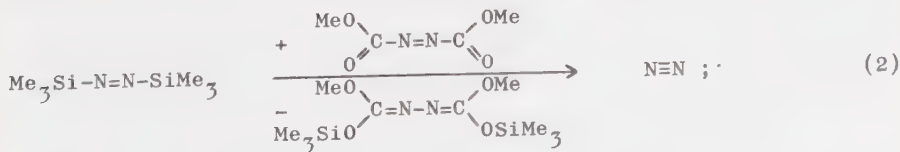
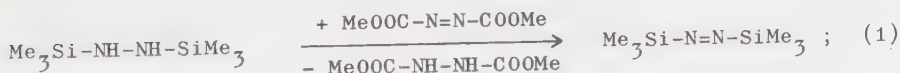
Folgendes ist im einzelnen noch nachzutragen:

- ① Die nach der allgemeinen Darstellungsgleichung für $R-N=N-SiMe_3$ ($R = Me, PhCH_2$) benötigten Ausgangshydrazine $R-NH-NH-SiMe_3$ ließen sich nur verunreinigt mit den Dismutierungsprodukten $R-NH-NH_2$ und $R-N(SiMe_3)-NH(SiMe_3)$ erhalten¹²⁾. Hier zeigte sich nun, daß Azodicarbonsäurediäthylester bei $-70^\circ C$ nur mit $R-NH-NH_2$ und

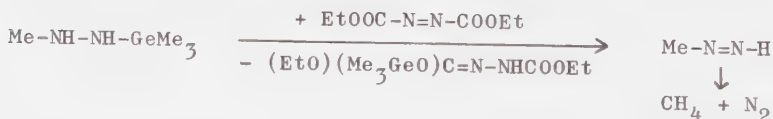
$R-NH-NH-SiMe_3$ reagiert. Die beim Umsatz beobachtete Gasentwicklung ist deshalb wohl auf den Zerfall der intermediär entstehenden Organylidiimine $R-N=N-H$ zurückzuführen. $R-N(SiMe_3)-NH(SiMe_3)$ wird demgegenüber erst ab ca. $-10^{\circ}C$ dehydriert (vgl. 1.2.2.).

② Die im allgemeinen in glatter Reaktion zum reinen Diimin $R-N=N-ER'_3$ führende Reaktion lieferte für $R = Ph_3C$ nicht die gewünschte Verbindung $Ph_3C-N=N-SiMe_3$ (Versuch 23). Der Grund hierfür ist offenbar in der Instabilität der Azoverbindung zu suchen (vgl. 2.2.1.).

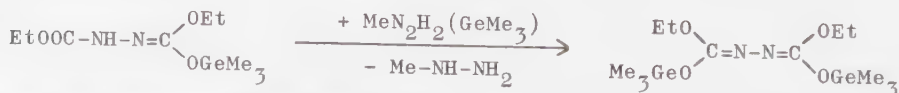
③ Auch Bis(trimethylsilyl)hydrazin reagiert mit Azodicarbonsäuredimethylester¹³⁾. Vereinigt man ein Mol eines etwa äquimolaren Gemisches von $(Me_3Si)_2N-NH_2$ und $Me_3Si-NH-NH-SiMe_3$ mit einem Mol des Dehydrierungsmittels (Versuch 24) bei tiefer Temperatur, so beobachtet man beim allmählichen Aufwärmen ab ca. $-30^{\circ}C$ Stickstoffentwicklung unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung. Neben unumgesetztem Bis(trimethylsilyl)hydrazin und $MeOOC-NH-NH-COOMe$ in jeweils 50%iger Ausbeute findet man als Reaktionsprodukt das auch bei der Reaktion von $Me_3Si-N=N-SiMe_3$ mit Azodicarbonsäuredimethylester entstehende¹⁴⁾ Ketazin $(MeO)(Me_3SiO)C=N-N=C(OSiMe_3)(OMe)$. Auch in diesem Falle hat sich offensichtlich zuerst das erwartete Diimin gebildet (1), das dann allerdings mit dem Azodicarbonsäuredimethylester sofort weiterreagierte (2):



④ Im Kapitel 4.2.1. wird im Zusammenhang mit der Darstellung eines einfach trimethylgermyl-substituierten Methylhydrazins auch die Frage der Konstitution von $\text{MeN}_2\text{H}_2(\text{GeMe}_3)[\text{MeNH-NH}(\text{GeMe}_3)]$ oder $\text{MeN}(\text{GeMe}_3)\text{-NH}_2$ angesprochen. Die Reaktion mit Azodicarbon-säureester liefert hier einen Hinweis. Setzt man die Verbindung $\text{MeN}_2\text{H}_2(\text{GeMe}_3)$ im Molverhältnis 1:1 mit EtOOC-N=N-COOEt bei -78°C um (Versuch 30), so beobachtet man rasche Entfärbung des gelb-orangefarbenen Oxidationsmittels unter heftiger Gasentwicklung. Als Reaktionsprodukte von EtOOC-N=N-COOEt findet man $\text{EtOOC-NH-N=C}(\text{OEt})(\text{OGeMe}_3)$, $(\text{EtO})(\text{Me}_3\text{GeO})\text{C=N-N=C}(\text{OGeMe}_3)(\text{OEt})$ und EtOOC-NH-NH-COOEt . Der Umsatz führt also nicht zu Me-N=N-GeMe_3 , wie bei Vorliegen von $\text{Me-N}(\text{GeMe}_3)\text{-NH}_2$ auf Grund des Befundes, daß nur $\text{Me-N}(\text{GeMe}_3)\text{-NH}(\text{GeMe}_3)$ - nicht dagegen $\text{Me-NH-N}(\text{GeMe}_3)_2$ - mit EtOOC-N=N-COOEt das gewünschte Diimin Me-N=N-GeMe_3 liefert (vgl. 1.2.2.b), zu erwarten gewesen wäre. Offensichtlich lag $\text{MeN}_2\text{H}_2(\text{GeMe}_3)$ in Form des Isomeren $\text{MeNH-NH}(\text{GeMe}_3)$ vor, das möglicherweise gemäß

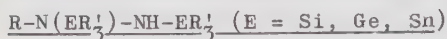


abreagierte. Die Bildung von $(\text{EtO})(\text{Me}_3\text{GeO})\text{C=N-N=C}(\text{OGeMe}_3)(\text{OEt})$ ist wohl, wie ein unabhängiger Versuch (Versuch 6) lehrte, auf die Germylierung von $(\text{EtO})(\text{Me}_3\text{GeO})\text{C=N-NHCOOEt}$ seitens $\text{MeN}_2\text{H}_2(\text{GeMe}_3)$ zurückzuführen:



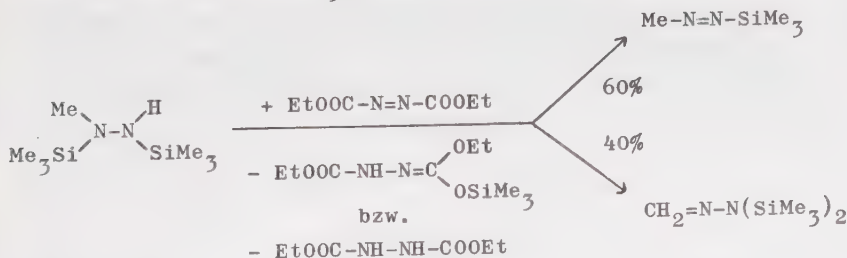
Das so erhaltene Me-NH-NH_2 reagiert dann sofort mit EtOOC-N=N-COOEt unter Bildung von EtOOC-NH-NH-COOEt und Me-N=N-H .

1.2.2. Dehydrierung von Hydrazinen $R-NH-N(ER'_3)_2$ bzw.



a. Methyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazin

Von den beiden isomeren Methyl-bis(trimethylsilyl)hydrazinen läßt sich nur $Me-N(SiMe_3)-NH-SiMe_3$ in einfacher Weise isomerenrein erhalten (durch Umsatz von Methylhydrazin mit Trimethylsilyl-dimethylamin, vgl. 4.2.1.). Läßt man zu dieser Verbindung bei $-10^\circ C$ Azodicarbonsäurediäthylester zutropfen, so beobachtet man eine langsame Umsetzung unter Rotfärbung des Reaktionsgemisches, ohne daß sich Stickstoff entwickelt. Als "Dehydrierungsprodukt" bildet sich erstaunlicherweise neben $Me-N=N-SiMe_3$ noch $CH_2=N-N(SiMe_3)_2$, als "Hydrierungsprodukt" dementsprechend neben $EtOOC-NH-N=C(OEt)(OSiMe_3)$ noch $EtOOC-NH-NH-COOEt$ (Versuch 25):

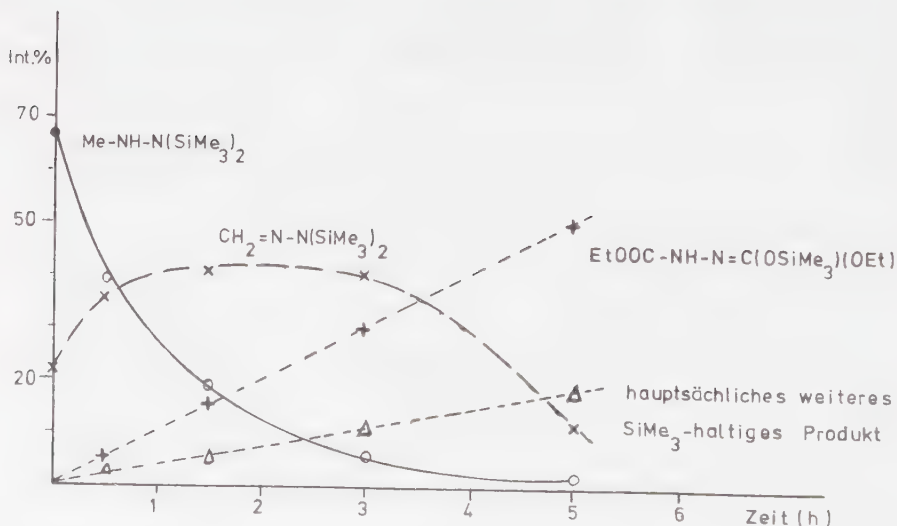


Das Hydrazon $CH_2=N-N(SiMe_3)_2$ kann hierbei nicht über eine basenkatalysierte Umlagerung von $Me-N=N-SiMe_3$ (vgl. 2.2.3.) mit anschließender Silylierung durch $EtOOC-NH-N=C(OEt)(OSiMe_3)$ entstanden sein. Einerseits werden nämlich zur erfolgreichen Umlagerung stärkere als die im Reaktionsgemisch vorhandenen Basen benötigt, andererseits ist die Einführung einer zweiten Trimethylsilylgruppe am gleichen Stickstoffatom mittels $EtOOC-NH-N=C(OEt)(OSiMe_3)$ nicht möglich. Die Bildung von $CH_2=N-N(SiMe_3)_2$ und Hydrazodicar-

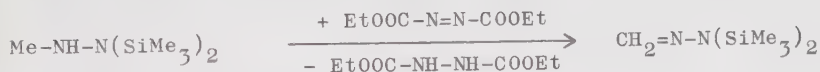
bonsäurediäthylester ist mithin auf direkte Dehydrierung bei gleichzeitiger Silylwanderung zurückzuführen.

Setzt man das bei der Reaktion des Dilithiumsalzes von Methylhydrazin mit der zweifachen Molmenge Me_3SiCl erhältliche Isomerengemisch aus 55% $\text{Me-NH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ und 45% $\text{Me-N}(\text{SiMe}_3)\text{-NH-SiMe}_3$ (vgl. 4.2.1 und l.c.12) mit Azodicarbonsäurediäthylester bei -10°C um, so reagiert nur das 1,2-Bis(trimethylsilyl)hydrazin in der oben geschilderten Weise. Hierdurch gelang es, $\text{Me-NH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ isomerenrein [allerdings verunreinigt mit ca. 20 Mol% $\text{CH}_2=\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$] zu erhalten. Das Isomere $\text{MeNH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ reagiert mit Azodicarbonsäurediäthylester, wie gefunden wurde, wesentlich langsamer (bei 50°C im Laufe von 6 bis 8 Stunden) in recht verwickelter Weise (Versuch 26):

Abb. 1 $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung des Verschwindens bzw. der Bildung silylgruppenhaltiger Verbindungen im Falle der Reaktion von $\text{Me-NH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit EtOOC-N=N-COOEt

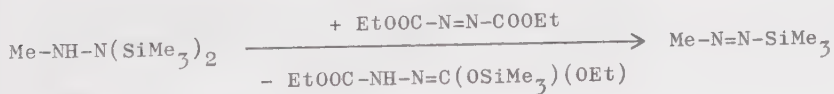


Bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Umsetzung (vgl. Abb. 1) beobachtet man in der ersten Phase eine starke Abnahme der Signale für $\text{Me-NH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ und eine weniger ausgeprägte, aber deutliche Zunahme der Signale für $\text{CH}_2=\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$. Offensichtlich bestimmt mithin zunächst folgende Umsetzung das Hauptreaktionsgeschehen:

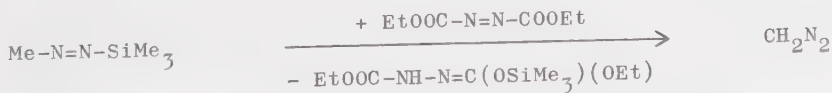


Gleichzeitig bildet sich jedoch auch $\text{EtOOC-NH-N}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{OEt})$. Folgende Erklärungen sind hierfür möglich:

1) Es läuft folgende Reaktion neben der schon erwähnten ab:



Wie ein unabhängiger Versuch (Versuch 27) lehrte, reagiert der Azodicarbonsäureester mit Me-N=N-SiMe_3 auf verwickelten, wahrscheinlich über Diazomethan führenden Wegen ab:



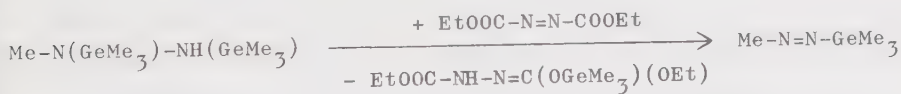
Das gebildete Diazomethan könnte dann nach unabhängig durchgeführten Versuchen (Versuch 29) dadurch ins Reaktionsgeschehen eingreifen, daß es mit EtOOC-N=N-COOEt unter Bildung eines Addukts unbekannter Struktur (Molmasse: 202) abreagieren oder noch nicht dehydriertes Me-N=N-SiMe_3 angreifen würde. Im Reaktionsgemisch des Umsatzes von $\text{Me-NH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit Azodicarbon-

säureester ließen sich ^1H -NMR-spektroskopisch die beim Umsatz von Me-N=N-SiMe_3 mit EtOOC-N=N-COOEt gebildeten Produkte jedoch nicht nachweisen. Die Ergebnisse, die bei der bereits bei -78°C erfolgenden Umsetzung von $\text{Me-NH-N(GeMe}_3)_2$ mit EtOOC-N=N-COOEt (vgl. folgenden Abschnitt) erhalten wurden, sprechen ebenfalls gegen den diskutierten Reaktionsablauf, da Me-N=N-GeMe_3 bei -78°C gegen Azodicarbonsäureester stabil ist, aber nicht als Reaktionsprodukt auftritt.

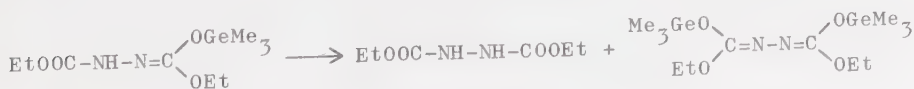
2) EtOOC-N=N-COOEt greift das gebildete Hydrazon $\text{CH}_2=\text{N-N(SiMe}_3)_2$ an. Wie ein unabhängiger Versuch lehrte (Versuch 28), bilden sich bei dieser Umsetzung, die bei RT nach 18 bis 20 Stunden beendet ist, hauptsächlich $\text{EtOOC-NH-N=C(OSiMe}_3)(\text{OEt})$ und eine Substanz der Molmasse 508 unbekannter Struktur [z.B. zusammensetzbar aus: $\text{CH}_2=\text{N-N(SiMe}_3)_2 + (\text{EtOOC})(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-N(SiMe}_3)(\text{COOEt})$ bzw. aus: $2 \text{ EtOOC-N=N-COOEt} + \text{CH}_2=\text{N-N(SiMe}_3)_2 - \text{N}_2$] und - nach massenspektrometrischen Befunden - daneben auch Folgeprodukte von EtOOC-N=N-COOEt mit Diazomethan, gebildet aus $\text{CH}_2=\text{N-N(SiMe}_3)_2$ und Azodicarbonsäureester neben zweifach silyliertem Hydrazodicarbonsäurediäthylester. Der Befund, daß während des Umsatzes von EtOOC-N=N-COOEt mit $\text{Me-NH-N(SiMe}_3)_2$ die $\text{CH}_2=\text{N-N(SiMe}_3)_2$ -Menge zunächst rasch zu - dann langsamer wieder abnimmt (vgl. Abb. 1) und daß auch im Reaktionsgemisch der Umsetzung von Methyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-hydrazin mit Azodicarbonsäureester das Hauptprodukt aus der Reaktion von $\text{CH}_2=\text{N-N(SiMe}_3)_2$ mit EtOOC-N=N-COOEt (Molmasse 508) ^1H -NMR-spektroskopisch gefunden wurde, spricht für die zweite Reaktionshypothese.

b. Methyl-bis(trimethylgermyl)-hydrazin

Das Diimin Me-N=N-GeMe_3 läßt sich, wie erwähnt (Kap. 1.2.1.), nicht durch Umsatz von Mono(trimethylgermyl)-methylhydrazin mit Azodicarbonsäureester herstellen. Es bestand jedoch die Hoffnung, das Diimin analog Me-N=N-SiMe_3 aus Bis(trimethylgermyl)-methylhydrazin zu synthetisieren. Die nach oben Besprochenem hierzu benötigte Verbindung $\text{Me-N(GeMe}_3\text{)-NH(GeMe}_3\text{)}$ wurde bisher noch nicht isomerenrein gewonnen: sie ist nur im Gemisch mit 55 Mol% $\text{Me-NH-N(GeMe}_3\text{)}_2$ erhältlich (vgl. Kap.4.2.1.). Tatsächlich entsteht das gewünschte Diimin beim Umsatz des Isomerengemisches mit Azodicarbonsäurediäthylester bei -78°C (Versuch 30) gemäß:



Wie nun gefunden wurde, werden pro Mol Methyl-bis(trimethylgermyl)hydrazin (Isomerengemisch) 1,22 Mole EtOOC-N=N-COOEt verbraucht. Dabei liegt die Ausbeute an Me-N=N-GeMe_3 immer zwischen 40 und 45% (bezogen auf insgesamt umgesetztes Hydrazin). Offensichtlich bildet, wie nicht anders zu erwarten, nur $\text{Me-N(GeMe}_3\text{)-NH(GeMe}_3\text{)}$ die Azoverbindung. Demzufolge sollte das Isomere $\text{Me-NH-N(GeMe}_3\text{)}_2$ in ähnlicher Weise wie $\text{Me-NH-N(SiMe}_3\text{)}_2$, wenn auch wesentlich rascher (-78°C), von Azodicarbonsäureester angegriffen werden. Bei der Aufarbeitung des Gesamtreaktionsgemisches (Auftauen auf RT und Abziehen alles Flüchtigen) dismutiert das als Hauptprodukt entstandene $\text{EtOOC-NH-N=C(OGeMe}_3\text{)(OEt)}$ gemäß:

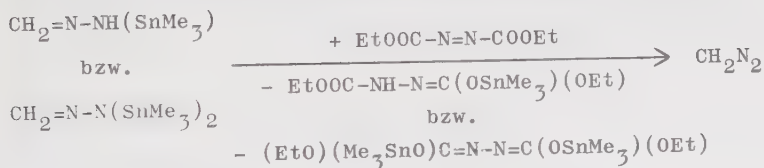
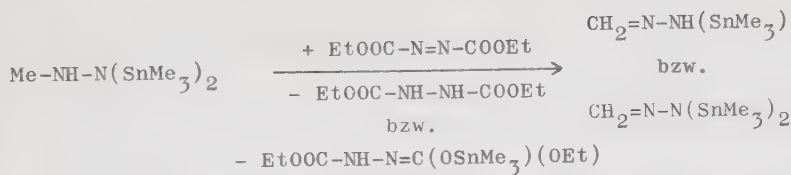


c. Methyl-bis(trimethylstannyl)-hydrazin

Da die Verbindung Me-NH-NH-SnMe_3 bzw. $\text{Me-N(SnMe}_3\text{)-NH}_2$ bislang nicht erhältlich ist (vgl. Kap.4.2.1.), wurde versucht, Methyl-trimethylstannyl-diimin aus zweifach trimethylstannylisiertem Methylhydrazin und Azodicarbonsäureester zu synthetisieren. Daß ein Diimin Me-N=N-SnMe_3 möglicherweise stabil sein könnte, folgte aus massenspektroskopischen Untersuchungen des Thermolysats von 1,1,4-Trimethyl-4-trimethylstannyl-2-tetrazen $\text{Me}_2\text{N-N=N-NMe(SnMe}_3\text{)}$, wonach sich u.a. Me-N=N-SnMe_3 gebildet haben soll¹⁵⁾.

Das nach obigen Befunden für eine "Dehydrierung" mit EtOOC-N=N-COOEt geeignetste Hydrazin $\text{Me-N(SnMe}_3\text{)-NH(SnMe}_3\text{)}$ stand jedoch leider nicht zur Verfügung (vgl. Kap.4.2.1.). Der Umsatz des - bisher einzig zugänglichen - Hydrazins $\text{Me-NH-N(SnMe}_3\text{)}_2$ (es enthielt noch ca. 20 Mol% Methyl-tris(trimethylstannyl)-hydrazin) mit Azodicarbonsäureester bei -78°C in CH_2Cl_2 (Versuch 31) lieferte zunächst ein schwachgelbes Reaktionsgemisch unter Entwicklung von ca. 30% Stickstoff. Beim Auftauen auf -10°C wurden nochmals ca. 27% N_2 freigesetzt. Beim Abkondensieren der flüchtigen Anteile ging eine gelbe Substanz über, die als Diazomethan erkannt wurde (ca. 35%; nachgewiesen durch UV- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie durch Bildung des Derivats p-Nitrobenzoesäuremethylester). Somit wurden ca. 35% des Verbindungsstickstoffs von $\text{Me-NH-N(SnMe}_3\text{)}_2$ in Form von CH_2N_2 , ca. 60% in Form von molekularem Stickstoff frei. Nach Auftauen auf RT stellt man fest, daß pro Mol Hydrazin 1,14 Mole EtOOC-N=N-COOEt verbraucht wurden und nunmehr praktisch alle eingesetzten Stannylgruppen in Form von $(\text{EtO})(\text{Me}_3\text{SnO})\text{C=N-N=C(OSnMe}_3\text{)(OEt)}$ vorliegen. Das Auftreten von

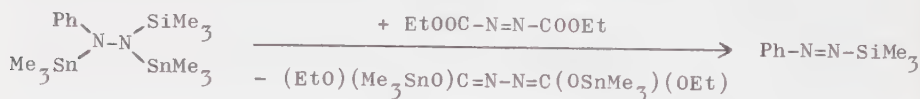
Diazomethan ist möglicherweise durch folgende Reaktionen erklärbar:



Des weiteren scheint dann $\text{Me-NH-N(SnMe}_3)_2$ in der Lage zu sein, $\text{EtOOC-NH-N(OSnMe}_3\text{)(OEt)}$ weiter zu stannylieren, wobei letztlich Me-NH-NH_2 entsteht, das dann von EtOOC-N=N-COOEt unter Bildung von Me-N=N-H ($\rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2$) angegriffen wird. Tatsächlich findet man bei Verwendung eines Unterschusses von EtOOC-N=N-COOEt im flüchtigen Anteil Methylhydrazin.

1.2.3. "Dehydrierung" von Hydrazinen $\text{PhN}(\text{SnMe}_3)_2\text{-N}(\text{SnMe}_3)_2(\text{ER}'_3)$

Azodicarbonester eignet sich auch zur Entstannylierung von 1,2-Bis(trimethylstannyl)-hydrazinen. Während jedoch bei der Oxidation von Phenyl-1,2-bis(trimethylstannyl)-trimethylsilylhydrazin mit p-Benzochinon⁵⁾ die Entstannylierung schon bei tiefen Temperaturen sehr rasch abläuft, benötigt man bei Verwendung von EtOOC-N=N-COOEt selbst bei RT mindestens einen Tag, um vollständigen Umsatz zu erreichen (Versuch 32).

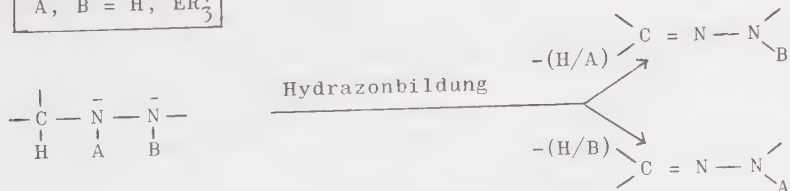
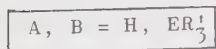
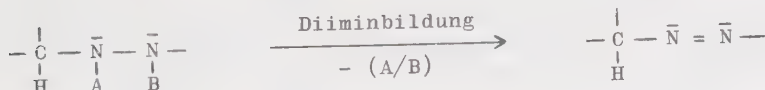


Obige Reaktion verläuft aber ebenfalls quantitativ.

Der Versuch, durch Oxidation von Phenyl-tris(trimethylstannyl)-hydrazin mit EtOOC-N=N-COOEt ein Phenyl-trimethylstannyl-diimin zu erhalten (Versuch 33), schlug jedoch fehl. Beim Umsatz entstand zwar der erwartete zweifach trimethylstannyl-substituierte Hydrazodicarbonsäurediäthylester, doch es hatten sich auch 38,1% Stickstoff gebildet. Ein eventuell aufgetretenes Ph-N=N-SnMe_3 scheint also mit Azodicarbonsäureester sofort abreagiert zu haben oder zerfallen zu sein. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte jedoch einen sehr unübersichtlichen Reaktionsverlauf an. Auf eine Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wurde deshalb verzichtet.

1.5. Mechanistische Überlegungen zur Dehydrierung silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine

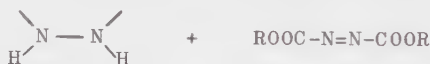
Nach dem vorausgehend Besprochenen werden Hydrazine des Typs $RN_2H_n(ER'_3)_{3-n}$ ($E = Si, Ge, Sn$) von Azodicarbonsäureester in Abhängigkeit der R- und ER'_3 -Art sowie ER'_3 -Stellung unterschiedlich rasch "dehydriert" [Abspaltung von H/H, H/ ER'_3 bzw. ER'_3/ER'_3 in Form von $ROOC-NH-NH-COOR$, $ROOC-NH-N=C(OR)(OER'_3)$ bzw. $(RO)(R'_3EO)C=N-N=C(OER'_3)(OR)$]. Auch der Dehydrierungsweg hängt von den erwähnten Faktoren ab, wobei offensichtlich folgende Möglichkeiten gegeben sind (auf die Angabe von Azodicarbonsäureester und seiner Dehydrierungsprodukte wurde der Einfachheit halber verzichtet):



Diimine entstehen offenbar bevorzugt aus Hydrazinen des Typs $R-NH-NH_2$, $R-NH-NH(ER'_3)$ bzw. $R-N(ER'_3)-NH(ER'_3)$, Hydrazone aus Hydrazinen des Typs $R-N(ER'_3)-NH_2$ bzw. $R-NH-N(ER'_3)_2$. Sowohl die gebildeten Diimine als auch Hydrazone reagieren dabei mehr oder weniger rasch mit Azodicarbonsäureester weiter, wobei offenbar Diazover-

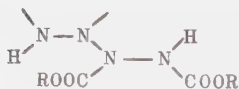
bindungen ($\geq C=N=N$) gebildet werden, die unter N_2 -Abspaltung mit Azodicarbonsäureester reagieren können.

Für den mechanistischen Ablauf der Dehydrierung mit Azodicarbonsäureester sind insbesondere zwei Wege denkbar; sie sind für den Fall der Diiminbildung aus Hydrazinen $-NH-NH-$ in folgendem Schema skizziert (entsprechendes gilt für die Hydrazonebildung):



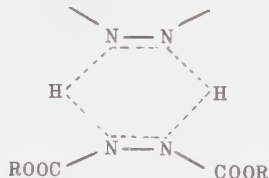
Weg A: Stufenmechan.

(Addition, Eliminierung)

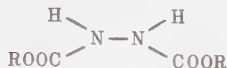


Weg B: Synchronmechan.

(cycl. Übergangszustand)



+



Für den Weg A (Stufenmechanismus) und damit gegen den Weg B (Synchronmechanismus) spricht insbesondere die Tatsache, daß im Falle der Einwirkung von Aminen auf Azodicarbonsäureester die Additionsreaktionszwischenprodukte (= Triazanderivate) in Substanz faßbar sind¹⁶⁾, z.B.



(Bei erhöhter Temperatur zerfallen die Triazane erwartungsgemäß in Imine des Typs >C=N-R sowie Hydrazodicarbonsäureester^{16).})

Im Falle der Umsetzung von Azodicarbonsäureester mit Hydrazinen konnte zwar bisher noch in keinem Fall¹⁷⁾ ein Additionsreaktionszwischenprodukt (= Tetrazanderivat) isoliert werden, da es offenbar im allgemeinen langsamer entsteht als zerfällt. Für die intermediäre Bildung des Additionsproduktes spricht aber die Abnahme der Dehydrierungsgeschwindigkeit mit abnehmender Basizität des verwendeten Hydrazins, wie folgende Tabelle lehrt (die Basizität einer Stickstoffverbindung $\text{R-N}<$ nimmt ab - die Acidität demgemäß zu - in der Reihenfolge der Liganden $\text{R} = \text{Me}_3\text{Ge} > \text{Me}_3\text{Si} > (\text{MeO})_3\text{Si} > \text{Ph}$):

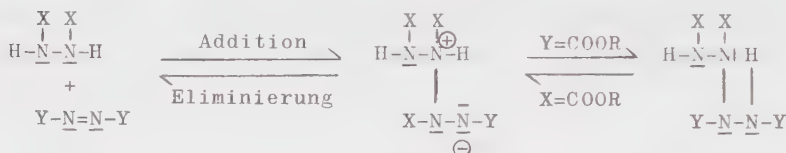
Verbindung	Reaktions-	
	temperatur	zeit
Ph-NH-NH-SiMe_3	- 60°C	wenige Minuten
$\text{Ph-NH-NH-Si(OMe)}_3$	0°C	etwa 1 Stunde
Ph-NH-NH-Ph	+ 60°C	etwa 1 Stunde

$\text{Me-N(GeMe}_3\text{)-NH(GeMe}_3\text{)}$	- 78°C	wenige Minuten
$\text{Me-N(SiMe}_3\text{)-NH(SiMe}_3\text{)}$	- 10°C	1/2 Stunde

Neben elektronischen spielen offenbar auch sterische Effekte eine Rolle. So wird Ph-NH-NH-SiMe_3 wesentlich rascher von ROOC-N=N-COOR dehydriert als $\text{Ph-N(SnMe}_3\text{)-N(SnMe}_3\text{)(SiMe}_3\text{)}$.

Einzelheiten über den mechanistischen Ablauf der Dehydrierung mittels Azodicarbonsäureester sind bislang unbekannt. Angenommen, die Dehydrierung würde nach dem Additions-Eliminierungs-

mechanismus ablaufen, so wäre z.B. folgender, für den Additions- und Eliminierungsschritt invers analog zu formulierender Mechanismus denkbar (entsprechend: Hydrazonbildung):



Die Übertragung von Wasserstoff - und entsprechendes gilt für ER_3 -Gruppen - muß natürlich nicht notgedrungen auf den Stickstoff erfolgen; er könnte ebensogut auf den Carbonylsauerstoff der $-\text{COOR}$ -Gruppe übergehen!

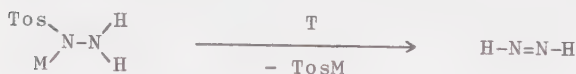
Wie die Bildung sowohl von Diiminen als auch von Hydrazonen, wobei letztere offenbar zum Teil unter gleichzeitiger Gruppenwanderung entstehen, lehrt, sind die mechanistischen Verhältnisse beim Umsatz silylierter, germylierter und stannylierter Hydrazine mit Azodicarbonsäureester im einzelnen recht verwickelt. Als Beispiel sei die zum Diimin $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und gleichzeitig zum Hydrazon $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ führende Umsetzung des Hydrazins $\text{H}_3\text{C}-\text{N}(\text{SiMe}_3)-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ mit Azodicarbonsäureester diskutiert (vgl. Schema 3): Sie müßte, sofern die Reaktion am basischsten Zentrum einsetzt, zunächst das Addukt (a) liefern, das dann in erwarteter Weise über (b) in $\text{H}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ zerfallen sollte. Unter Berücksichtigung der hohen Tendenz von Silylgruppen zu 1,2-Wanderungen¹⁸⁾ wäre aber auch eine Umlagerung von (a) in das Addukt (c) denkbar, das sich dann unter Bildung von $\text{H}_2\text{C}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ zersetzen könnte:

1.4. Weitere Darstellungsmethoden und -versuche für silylierte und stannylierte Organyldiimine $R-N=N-ER_3^I$ ($E = Si, Sn$)

1.4.1. Zur Darstellung von Methyl-trimethylsilyl-diimin

a. Thermolyse des Alkalimetall-tosylhydrazids
 $TosN(Me)-N(M)(SiMe_3)$

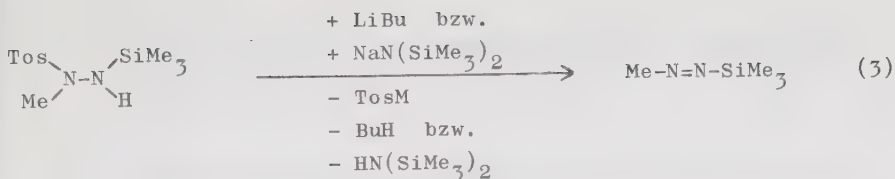
Durch Thermolyse von Alkalimetall-Tosylhydraziden konnte 1972 zum erstenmal der Grundkörper der Azoverbindungen $H-N=N-H$ in Reinsubstanz erhalten werden¹⁹⁾.



Auch Bis(trimethylsilyl)diimin ist auf analogem Weg leicht zugänglich²⁰⁾.



Beim Versuch, dieses Verfahren auch für die Darstellung von $Me-N=N-SiMe_3$ zu erschließen, bereitete zunächst die Darstellung einer geeigneten Ausgangsverbindung erhebliche Schwierigkeiten. Wie in Kapitel 4.2.5. näher beschrieben, gelang es dann, $Tos-N(Me)-NH(SiMe_3)$ herzustellen. Beim Umsatz dieses Hydrazins mit Lithium-n-butyl bzw. Natrium-hexamethyldisilazan (Versuch 34) in Et_2O bei $-78^\circ C$ fiel sofort $TosM$ ($M = Li, Na$) aus, und die Lösung nahm die rote Farbe der Azoverbindung $Me-N=N-SiMe_3$ an.

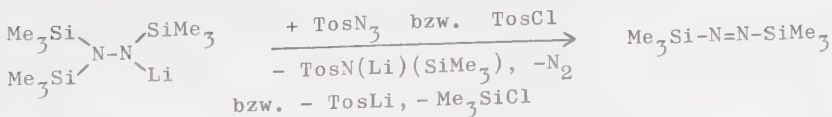


Das intermediär wohl in beiden Fällen gebildete β -metallierte Salz $\text{Tos-N(Me)-N(M)(SiMe}_3)$ zerfällt demnach - anders als die bis über 100°C beständigen α -metallierten Salze $\text{Tos-N(M)-N}^<$ - bereits bei -78°C . Insgesamt ist zur Darstellung von Me-N=N-SiMe_3 der Weg über die Dehydrierung von Me-NH-NH-SiMe_3 mit Azodicarbonsäureester vorzuziehen, da

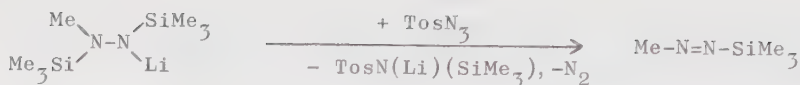
- 1) wegen der bei -78°C nur geringen Löslichkeit von $\text{Tos-N(Me)-NH(SiMe}_3)$ in starker Verdünnung gearbeitet werden,
- 2) wegen der Basenempfindlichkeit von Me-N=N-SiMe_3 (vgl. 2.2.3.) lokale Basenüberschüsse peinlich vermieden werden müssen und
- 3) neben der Hauptreaktion (3) noch Nebenreaktionen ablaufen.

b. Oxidation von Lithium-bis(trimethylsilyl)-methylhydrazid

Die Azoverbindung $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ wird am bequemsten aus Lithium-tris(trimethylsilyl)-hydrazid durch Oxidation mit Tosylazid oder -chlorid dargestellt²¹⁾:



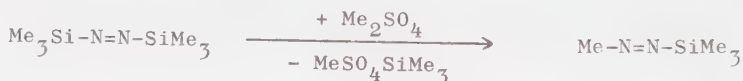
Der Umsatz von Lithium-bis(trimethylsilyl)-methylhydrazid mit Tosylazid (Versuch 36), der analog gemäß



Methyl-trimethylsilyl-diimin liefern müßte, führte jedoch nur in 5 bis 10%iger Rohausbeute zu Me-N=N-SiMe_3 . Die Azoverbindung war zudem mit einer Reihe weiterer Produkte verunreinigt, von denen sie sich nicht trennen ließ.

c. Methylierung von Bis(trimethylsilyl)diimin

Versetzt man im Bombenrohr eine ätherische Lösung von $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ mit Dimethylsulfat und erhitzt kurz auf 80°C , so tritt deutliche, auf die Bildung von Me-N=N-SiMe_3 zurückgehende Rotfärbung auf (Versuch 35):

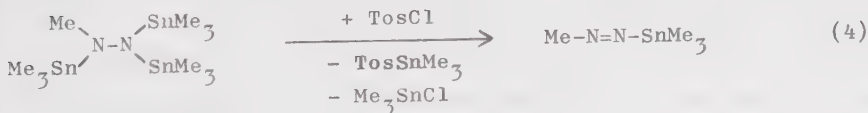


Die Ausbeuten an Methyl-trimethylsilyl-diimin sind jedoch klein (10 bis 15%), weil Bis(trimethylsilyl)diimin bei der hohen Reaktionstemperatur bereits rasch thermolysiert. Darüberhinaus entstehen noch eine Reihe weiterer Produkte (u.a. $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$), die nur unter beachtlichen Ausbeuteverlusten von gebildetem Organylsilyl-diimin abgetrennt werden können.

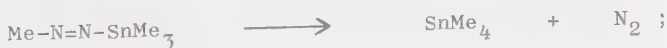
1.4.2. Zur Darstellung eines trimethylstannylierten Organyldiimins

21. Oxidation von Methyl-tris(trimethylstannyl)hydrazin

Da ein stannyliertes Organyldiimin durch Dehydrierung eines Organyl-stannyl-hydrazins mit Azodicarbonsäureester nicht erhältlich war, setzten wir Methyl-tris(trimethylstannyl)hydrazin mit dem Oxidationsmittel Tosylchlorid um und erwarteten u.a. folgende Reaktion:

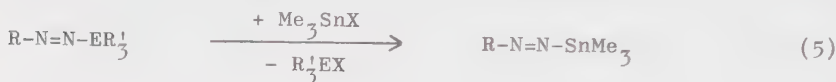


Experimentell wurde gefunden (Versuch 51), daß die bei -30°C einsetzende Reaktion als Hauptprodukte Stickstoff (100%), Me_3SnCl (100%) und TosSnMe_3 neben SnMe_4 (ca. 20%) lieferte. Diese Befunde werden wohl am besten dadurch erklärt, daß tatsächlich zunächst Reaktion (4) abläuft. Gebildetes Methyl-trimethylstannyl-diimin zersetzt sich dann aber offenbar unter den Reaktionsbedingungen u.a. folgendermaßen:



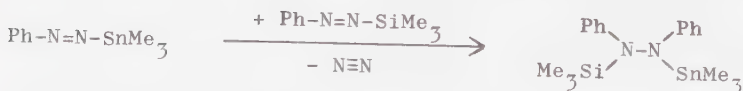
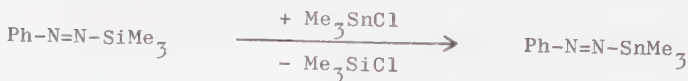
b. Trimethylstannylie rung silylierter und germylierter
Organyldiimine

Da durch Oxidationsreaktionen in allen bisher untersuchten Fällen ein Organyl-trimethylstannyl-diimin nicht zugänglich war, hofften wir gemäß



(E = Si, Ge; X = Cl, NEt₂)

zum Erfolg zu kommen. Wie gefunden wurde, setzt sich von den Diimininen Me-N=N-SiMe₃, Me-N=N-GeMe₃, ^tBu-N=N-SiMe₃, ^tBu-N=N-Si(OMe)₃, ^tBu-N=N-GeMe₃ und Ph-N=N-SiMe₃ nur das letztgenannte mit Trimethylchlorstannan unter Bildung von Me₃SiCl um (Versuche 47,48). Die genaue Untersuchung der bei 60°C in zwei Stunden abgeschlossenen Reaktion zeigte jedoch, daß pro Mol Me₃SnCl zwei Mole Ph-N=N-SiMe₃ verbraucht werden. Als einzige Produkte entstehen Me₃SiCl, Stickstoff und das Hydrazin Ph-N(SiMe₃)-N(SnMe₃)Ph. Somit könnte also tatsächlich zunächst Ph-N=N-SnMe₃ gebildet worden sein, das dann jedoch rasch mit Ph-N=N-SiMe₃ weiterreagieren würde:

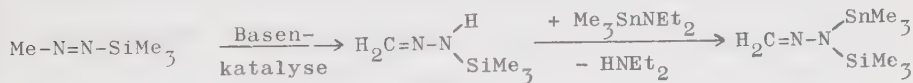


Beim Umsatz der oben genannten Diimine mit Me₃SnEt₂ (Versuche 49, 50) konnte ebenfalls nur in einem einzigen Fall, der Azoverbin-

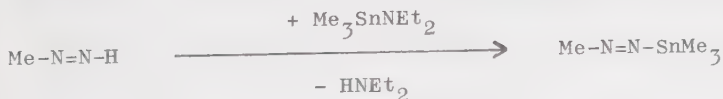
dung Me-N=N-GeMe_3 , die Bildung von $\text{Me}_3\text{GeNet}_2$ beobachtet werden.

Die Zusammensetzung des farblosen Reaktionsgemisches war jedoch kompliziert, so daß auf eine Aufarbeitung verzichtet wurde.

Me-N=N-SiMe_3 reagiert zwar ebenfalls mit $\text{Me}_3\text{SnNet}_2$, jedoch nicht im Sinne von Gleichung (5). Hier bewirkt die schon beachtlich starke Base $\text{Me}_3\text{SnNet}_2$ zunächst eine Umlagerung von Me-N=N-SiMe_3 in $\text{H}_2\text{C=N-NH(SiMe}_3)$ (vgl. Kap.2.3.2.). Das Hydrazon wird dann von $\text{Me}_3\text{SnNet}_2$ zu $\text{H}_2\text{C=N-N(SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ stannyliert:



Abschließend sei noch erwähnt, daß auch der Versuch, die nicht unbeträchtliche Acidität des N-gebundenen Wasserstoffs in Me-N=N-H gemäß



zur Synthese eines Methyl-stannyl-diimins zu nutzen, fehlschlug.

Beim Umsatz von Me-N=N-H mit $\text{Me}_3\text{SnNet}_2$ (Versuch 52) konnte nur Zersetzung (CH_4 + N_2) des eingesetzten Organyldiimins beobachtet werden.

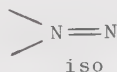
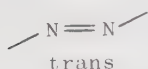
2. Eigenschaften einiger silylierter und germylierter
Organyldiimine

Nachfolgend werden zunächst (Kap. 2.1.) Fragen der geometrischen Struktur einiger silylierter und germylierter Organyldiimine $R-N=N-ER'_3$ ($E = Si, Ge$) und die Lage der aus spektroskopischen Befunden folgenden für die Farbe der blauen ($R = Ph$) bzw. roten bis rotorangefarbenen ($R = Alkyl$) Azoverbindungen verantwortlichen σ - sowie π^* -Molekülorbitale besprochen. Der folgende Abschnitt (Kap. 2.2.) befaßt sich dann mit der unter Radikalbildung bzw. Isomerisierung erfolgenden Thermolyse silylierter und germylierter Organyldiimine. In einem weiteren Teil (Kap. 2.3.) wird schließlich zur Reaktivität silylierter Organyldiimine Stellung genommen, nämlich zu der unter Peroxidbildung verlaufenden Oxidation mit Sauerstoff, zu der unter Addition, Substitution bzw. Umlagerung erfolgenden Reaktion mit Basen wie Lithiumorganyl und Natriumhexamethyldisilazan sowie zu der unter Addition bzw. Substitution erfolgenden Umsetzung mit Säuren wie Methanol und Bortrimethyl.

2.1. Zur Struktur der silylierten und germylierten Organyl- diimine

2.1.1. Verbindungsgeometrie

Azoverbindungen können im Singulettzustand prinzipiell in drei isomeren Formen mit verschiedener räumlicher Anordnung der Substituenten auftreten:



Die bisher erhaltenen Verbindungen des Typs $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{ER}'_3$ liegen in Form nur eines Isomeren vor, da die ^1H -NMR-Spektren jeweils nur ein einziges Signal für die Gruppe R bzw. ER'_3 zeigen (vgl. Tab.1).

Tabelle 1: ^1H -NMR-Spektren und Extinktion von $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{ER}'_3$

$\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{ER}'_3$		^1H -NMR-Spektren (Hz, i-TMS) ^{a)}		ϵ (Mol ⁻¹ cm ⁻¹)
R	ER'_3	R	ER'_3	$n \rightarrow \pi^*$ -Bande, CH_2Cl_2
Me	SiMe_3	-246(S)	-14.1(S)	6
PhCH_2	SiMe_3	-304(S) (CH_2)	-15.0(S)	8
$t\text{Bu}$	SiMe_3	-68(S)	-14.2(S)	9
Ph	SiMe_3	-438/-469(M)	-21,0(S)	26
$t\text{Bu}$	$\text{Si}(\text{OMe})_3$	-73(S)	-218(S)	7
Ph	$\text{Si}(\text{OMe})_3$	Multipl.	-219(S) ^{b)}	ca.21
Me	GeMe_3	-238(S)	-22.5(S)	8
$t\text{Bu}$	GeMe_3	-66.6(S)	-22.8(S)	12
Ph	GeMe_3	-439/-463(M)	-32.5(S)	26

a) (M) = Multiplett (S) = Singulett Lsm. = CH_2Cl_2
(gemessen bei 60 MHz)

b) Lsm. = Pentan

Im allgemeinen ist bei Azoverbindungen $A-N=N-B$ die trans-Form thermodynamisch am stabilsten. Nur für stark elektronegative Reste A, B z.B. F, CF_3 ist die cis-Form bevorzugt²²⁾. Sowohl im Falle $A = B = \text{Organylrest}^{23)}$, als auch im Falle $A = B = Me_3Si^{24)}$ ist das Vorliegen der trans-Form u.a. durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Es ist mithin zu erwarten, daß gemischt organyl-silyl- bzw. organyl-germyl-substituierte Azoverbindungen ebenfalls trans-konfiguriert sein sollten. Diese Erwartung wird auch bei Betrachtung der Extinktionswerte der silyl- und germylsubstituierten Organyldiimine bestätigt. In trans-Azoverbindungen ist der langwelligste Übergang ($n \rightarrow \pi^*$) symmetrieverboten, in cis-Verbindungen dagegen erlaubt. Wie obige Tabelle 1 zeigt, liegen die Extinktionswerte des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs der silylierten und germylierten Organyldiimine ähnlich wie bei trans- $Me-N=N-Me$ bzw. trans- $Me_3Si-N=N-SiMe_3$ zwischen 6 und 26 ($l/Mol \cdot cm$) (zum Vergleich cis- $Me-N=N-Me: \epsilon = 240$). Ob bei der Darstellung der silylierten und germylierten Organyldiimine "in situ" cis- oder trans-konfigurierte Diimine entstehen, ist ungeklärt. Jedoch steht zu erwarten, daß sich eine eventuell gebildete cis-Azoverbindung sehr rasch in die - thermodynamisch stabilere - trans-Form umlagern würde, da die Inversionsbarrieren für silyl- bzw. germyl-substituierten Stickstoff sehr klein sind.

2.1.2. Elektronenstruktur

Nach allgemeiner Auffassung²⁵⁾ ist für die langwelligste (farbgebende) Absorptionsbande der Azoverbindungen ein Elektronenübergang vom n - in den π^* -Zustand verantwortlich (Ausnahmen l.c. 26). Im folgenden soll nun untersucht werden, wie sich eine

unterschiedliche Substitution am Azosystem auf die Farbe (UV-Spektren), auf die Lage der n_+ -Orbitale (Ionisierungsenergie aus Massen- und photoelektronenspektroskopischen Messungen) sowie auf die relative Lage der π^* -Orbitale (experimentelle Energieniveauschemata) auswirkt. Diese Daten sind zunächst in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

$\begin{array}{c} \text{R} \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{ER}'_3 \\ \text{R} \quad \text{ER}'_3 \end{array}$		$\nu_{\text{max}}^{n \rightarrow \pi^*} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	erste Ionisierungsenergie (eV)	
		(lsm. = CH_2Cl_2)	adiabatisch (massenspekt.)	vertikal (PE-spektrom.)
Me	SiMe_3	20 350	7.49	8.04
Me	GeMe_3	21 010	7.26	-
PhCH_2	SiMe_3	20 280	7.44	-
$t\text{Bu}$	SiMe_3	20 000	6.91	7.65
$t\text{Bu}$	$\text{Si}(\text{OMe})_3$	19 720	a)	7.88
$t\text{Bu}$	GeMe_3	20 850	a)	7.38
Ph	SiMe_3	17 400	7.05	7.90
Ph	$\text{Si}(\text{OMe})_3$	17 150	7.01	-
Ph	GeMe_3	17 800	6.73	7.65

a) Wegen zu raschen Zerfalls des Molekülions nicht bestimmbar

a) Farbgebende UV-Absorption

Der Ersatz der tert.-Butylgruppe in Azoalkanen durch die gruppenhomologe Me_3Si -Gruppe führt zu einer bathochromen Verschiebung des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs um 7000 bis 7200 cm^{-1} pro Gruppentausch²⁷⁾. Ersetzt man die Me_3Si -Gruppe durch die Me_3Ge -Gruppe, so findet man eine hypsochrome Verschiebung um 550 bis 850 cm^{-1} . Änderungen der Reste R' in $\text{R}'_3\text{C}$, $\text{R}'_3\text{Si}$, $\text{R}'_3\text{Ge}$ beeinflussen die Lage des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs kaum. So bewirkt der Ersatz von Me_3Si durch $(\text{MeO})_3\text{Si}$ in Azo-

verbindungen eine bathochrome Verschiebung von 200 bis 280 cm^{-1} . Substituiert man Me_3Si durch Et_3Si bzw. $(\text{prop})_3\text{Si}$, findet man ebenfalls eine bathochrome Verschiebung von 200 bzw. 350 cm^{-1} (1.c 3). Entsprechendes gilt für Azogermane: Der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang verschiebt sich beim Wechsel von $\text{Me}_3\text{Ge-N=N-}$ zu $\text{Et}_3\text{Ge-N=N-}$ um nur 150 cm^{-1} zu niedrigerer Energie⁷⁾. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei substituierten Azobenzolen gemacht, wo elektronenziehende oder -schiebende Substituenten unabhängig von ihrer Stellung am Benzolkern nur zu Änderungen des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges um 200 bis 600 cm^{-1} Anlaß gaben²⁸⁾.

b) Ionisierungsenergien

Der Ersatz einer ^tBu -Gruppe in Azoverbindungen durch die Me_3Si -Gruppe führt zu einer deutlichen Verminderung der ersten Ionisierungsenergie um 0,65 bis 0,70 eV. Ein entsprechender Gruppentausch am Amin- bzw. Hydrazinsystem bringt demgegenüber nur eine Erniedrigung von ca. 0,35 eV²⁹⁾. Neben den induktiven und mesomeren (Rückbindungs-) Effekten sind im Diiminsystem also noch weitere Effekte (möglicherweise Veränderungen der Bindungswinkel) von Bedeutung. Daß sich beim Wechsel vom SiMe_3 - zum GeMe_3 -Liganden nochmals eine Abnahme der Ionisierungsenergie von 0,23 bis 0,32 eV zeigt, ist - bei ungefähr gleichem induktiven Effekt der Substituenten - möglicherweise auf eine kleinere Rückbindungswechselwirkung des Germaniums gegenüber dem Silizium gemäß $\{ \text{--}\bar{\text{N}}=\bar{\text{N}}\text{--ER}'_3 \leftrightarrow \text{--}\bar{\text{N}}=\text{N}=\overset{\oplus}{\text{E}}\text{R}'_3 \}$ zurückzuführen. Beim Übergang von $^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ zu $^t\text{Bu-N=N-Si(OMe)}_3$ findet man dagegen eine Zunahme der vertikalen Ionisierungsenergie von 0,23 eV, ein Befund, der den deutlich elektronegativeren Charakter der $(\text{MeO})_3\text{Si}$ -Gruppe aufzeigt (größere Rückbindungswechselwirkung).

Verändert man den stickstoffgebundenen Organylrest der silylierten Organyldiimine, so bewirkt, ausgehend vom Me-N=N-SiMe_3 , der Ersatz eines Wasserstoffatoms durch den Phenylrest nur eine geringfügige Absenkung des Ionisierungspotentials um 0,05 eV. Der Ersatz aller Wasserstoffatome durch Methylgruppen ergibt auf Grund der Erhöhung des induktiven Effekts eine Abnahme der vertikalen Ionisierungsenergie um 0,39 eV, ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Messungen an rein organischen Azoverbindungen steht³⁰⁾. Der Austausch der Methylgruppe gegen den Phenylrest verringert die vertikale Ionisierungsenergie nur um 0,14 eV, was einerseits auf den erhöhten induktiven Effekt des sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs, andererseits auf mesomere Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Daß zum Unterschied von den vertikalen die adiabatischen Ionisierungsenergien beim Ersatz der Methylgruppe im Me-N=N-SiMe_3 durch die ^tBu -Gruppe um 0,58 eV, durch die Phenylgruppe um 0,44 eV verringert sind, könnte darauf zurückzuführen sein, daß sich die Geometrien der untersten bzw. der wahrscheinlichsten schwingungsangeregten $^1(n \rightarrow \pi^*)$ -Zustände recht stark unterscheiden.

c) Experimentelle Energieniveauschemata

Auf den Abbildungen 2,3 und 4 sind die Ionisierungsenergien des n_+ -Orbitals und Wellenzahlen des farbgebenden Elektronenübergangs zwischen oberstem besetztem n_+ - und unterstem unbesetztem π^* -Orbital von Diiminen $\text{R-N=N-ER}'_3$ ($\text{R} = \text{Ph, Me, PhCH}_2, ^t\text{Bu}$; $\text{ER}'_3 = \text{CMe}_3, \text{SiMe}_3, \text{Si(OMe)}_3, \text{GeMe}_3$) graphisch dargestellt.

ABBILDUNG 2



(E = C, Si, Ge, R' = Me, OMe)

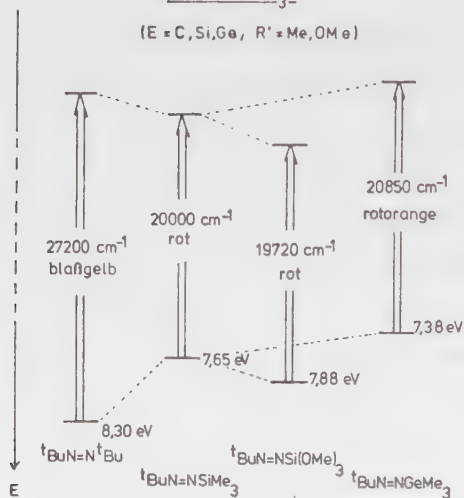


ABBILDUNG 3



(R = H, Ph; E = C, Si, Ge)

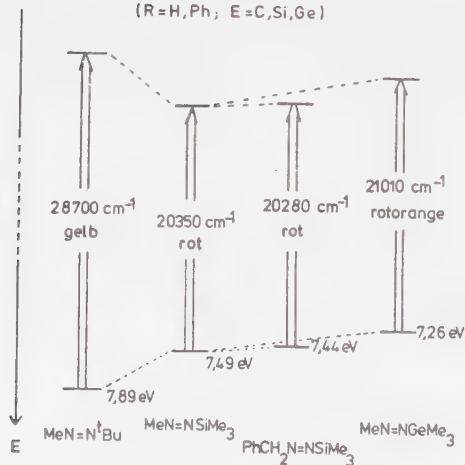
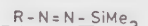
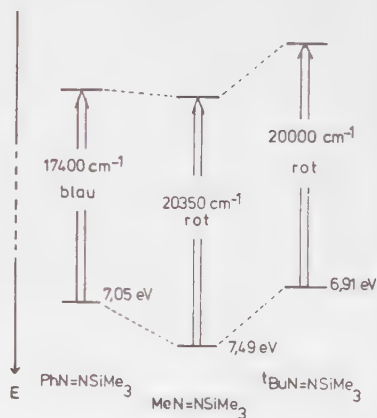


ABBILDUNG 4



(R = Ph, Me, tBu)



2.2. Thermolyse silylierter und germylierter Organyldiimine

2.2.1. Experimentelle Befunde

Silylierte und germylierte Organyldiimine zeigen eine zum Teil erhebliche thermische Stabilität. Bei den hier untersuchten Vertretern dieser Verbindungsklasse findet man sogar Thermolysetemperaturen, die diejenigen der Azoalkane erreichen. Folgende Tabelle gibt eine kurze Übersicht:

R-N=N-R'		Thermolyse-		Versuch	Litera-
R	R'	temper. (°C)	zeit ^{a)}	Nr.	tur
Me	Me	230-250	1-2 h	-	31
^t Bu	^t Bu	ca. 50	1-2 h	-	32
Ph	Ph	600	keine Zers.	-	33
Me ₃ Si	Me ₃ Si	-35	1-2 d	-	34
Me	Me ₃ Si	160	2 h	39,41	-
PhCH ₂	Me ₃ Si	90	15 min	43	-
Me	Me ₃ Ge	160	3-4 h	40,42	-
^t Bu	Me ₃ Si	190	2-3 h	45	-
^t Bu	(MeO) ₃ Si	190	2-3 h	45	-
^t Bu	Me ₃ Ge	90	1 h	46	-
Ph	Me ₃ Si	200	2-3 d	44	-
Ph	(MeO) ₃ Si	-10	wenige min	44	-
Ph	Ph ₃ Si	100	1/2 h	-	35
Me	H	-78	wenige min	-	11
H	H	-180	wenige min	-	36

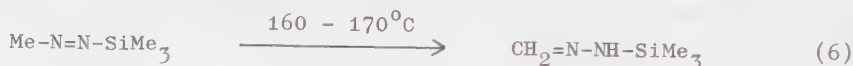
a) für Umsatz > 90%

Die bei der Thermolyse eingeschlagenen Reaktionswege unterscheiden sich jedoch in Abhängigkeit von der Azoverbindung zum Teil beträchtlich. Deshalb sei zunächst auf die Produktbildung bei der Thermolysereaktion eingegangen.

a) Thermolyse von $X-CH_2-N=N-EMe_3$ ($X = H, Ph; E = Si, Ge$)

Erhitzt man das rote $Me-N=N-SiMe_3$ in Pentan bzw. Benzol auf $160-170^\circ C$, tritt nach zwei bis vier Stunden Entfärbung ein, wobei sich in Ausbeuten von 95% das Umlagerungsprodukt

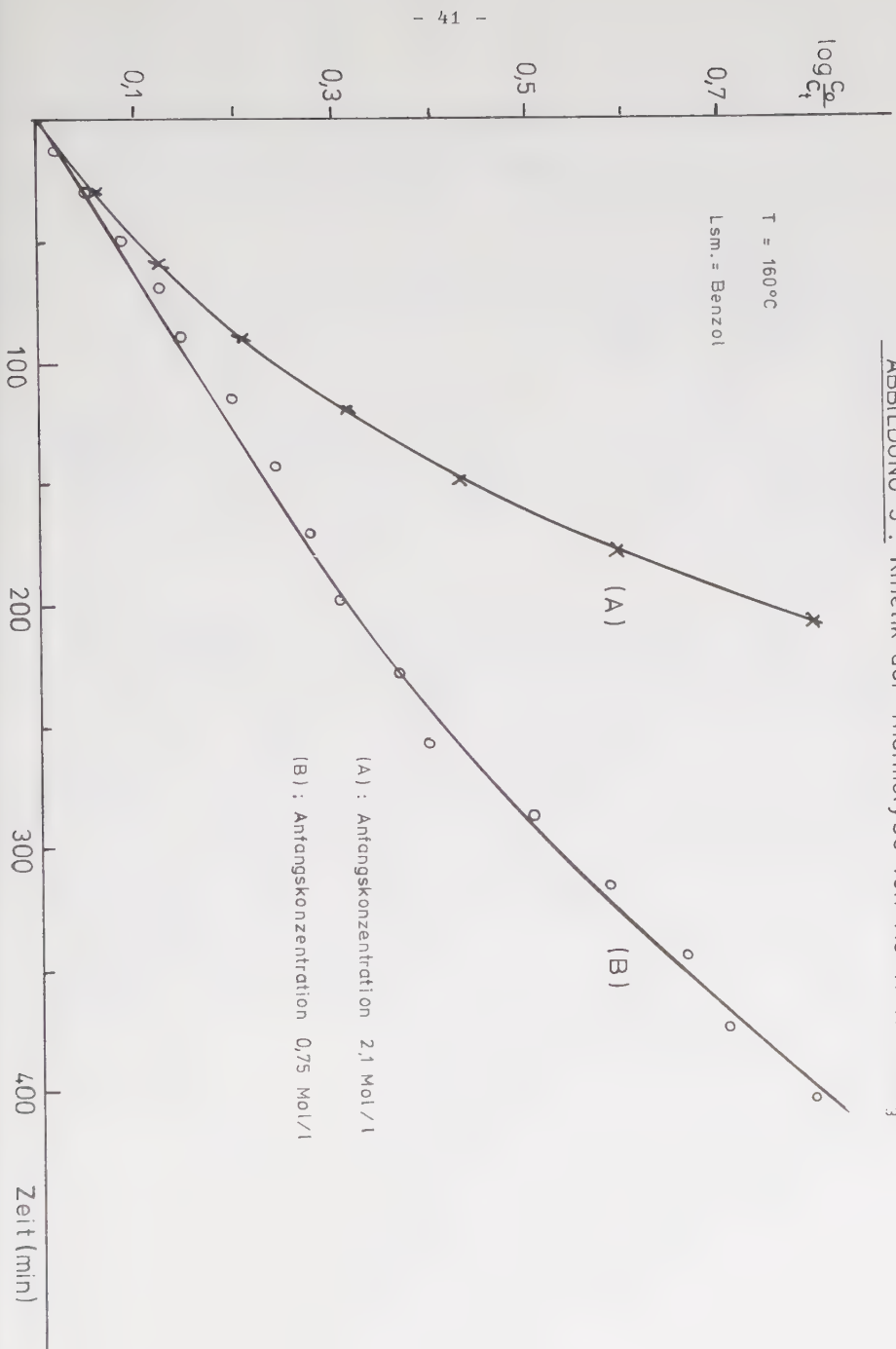
$CH_2=N-NH-SiMe_3$ bildet:



Die zeitliche Verfolgung der Thermolyse lehrt, daß die Reaktion nicht einem einfachen Geschwindigkeitsgesetz folgt. Man stellt zum einen fest, daß mit zunehmendem Zerfall des $Me-N=N-SiMe_3$ (= Zunahme an Umlagerungsprodukt) auch die Thermolysegeschwindigkeit steigt. Zum anderen bewirkt auch eine Erhöhung der Ausgangskonzentration eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit (vgl. Abbildung 5).

Ersetzt man im $Me-N=N-SiMe_3$ ein Wasserstoffatom der N-Methylgruppe durch den Phenylrest ($PhCH_2-N=N-SiMe_3$), resultiert daraus eine drastische Absenkung der Thermolysetemperatur. Außerdem bildet sich eine größere Zahl von Produkten. Die Thermolyse von $PhCH_2-N=N-SiMe_3$ in Toluol oder Pentan ist bei $90^\circ C$ schon nach 15 bis 20 min beendet. Als Hauptprodukte bilden sich dabei $(PhCH_2)_2N_2(SiMe_3)_2$ (I), $(PhCH_2)(Me_3Si)N_2(SiMe_3)(CH_2Ph)$ (II), $PhCH_2NH-N(SiMe_3)_2$ (III), $PhCH_2-N(SiMe_3)-NH-SiMe_3$ (IV), $PhCH=N-NH-SiMe_3$ (V) und $PhCH=N-N(SiMe_3)_2$ (VI). Außerdem werden

ABBILDUNG 5 : Kinetik der Thermolyse von Me-N=N-SiMe₃



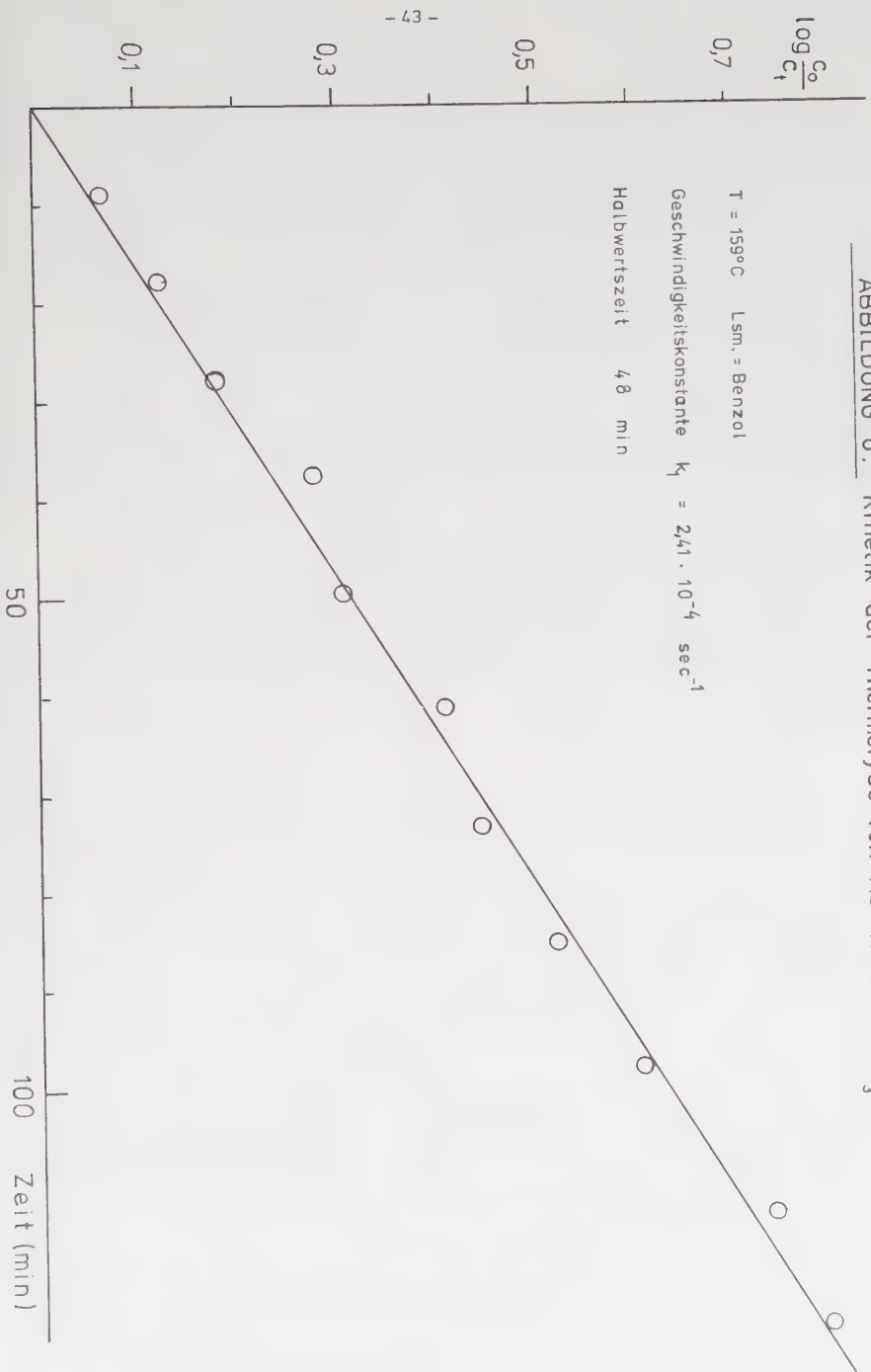
39,8% des Azostickstoffs freigesetzt (Pentan). Folgende Tabelle gibt Auskunft über die Produktzusammensetzung eines typischen Thermolysats:

Lös.-mittel	I	II	III	IV	V	VI
Toluol	7.7	23.3	8.8	6.4	13.5	16.5 %
Pentan	8.6	35.2	2.4	3.9	8.0	20.0 %

Darüberhinaus entstehen noch andere Verbindungen in untergeordnetem Maße, die insgesamt sechs Trimethylsilylsignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufweisen. Sie sind im einzelnen noch nicht identifiziert worden.

Me-N=N-GeMe_3 zeigt eine noch größere Thermostabilität als das Trimethylsilyl-Analogon. Aus der zeitlichen Verfolgung der Thermolyse bei 159°C in Benzol (Versuch 42) folgt 1. Reaktionsordnung mit einer Halbwertszeit von 48 min (Abb. 6). Neben einer Reihe unbekannter Produkte wurde hier die Bildung von 21,5% Me_4Ge und 32,2% eines Gemischs der beiden isomeren Methyl-bis(trimethylgermyl)hydrazine beobachtet. Des weiteren wurden wahrscheinlich 15,5% PhGeMe_3 gebildet, sowie eventuell 10,3% $\text{Me}_3\text{Ge-GeMe}_3$ (% Angaben beziehen sich auf die eingesetzte $\text{Me}_3\text{Ge-Menge}$). Evidenzen für ein Umlagerungsprodukt, das gemäß (6) entstanden sein könnte, ergaben sich nicht.

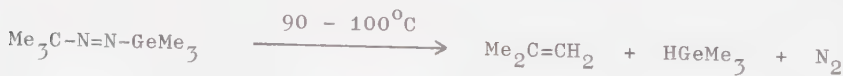
ABBILDUNG 6: Kinetik der Thermolyse von Me-N=N-Gem₃



b. Thermolyse von ${}^t\text{Bu-N=N-ER}'_3$ ($\text{E} = \text{Si, Ge}$; $\text{R}' = \text{Me, OMe}$)

${}^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ und ${}^t\text{Bu-N=N-Si(OMe)}_3$ zeigen beide hohe Thermostabilität. Bei 190°C ist ihre Thermolyse in Benzol erst nach zwei bis drei Stunden beendet. Die Betrachtung der ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigt eine Vielzahl von Substanzen. Im Falle des ${}^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ konnte durch fraktionierte Kondensation und massenspektrometrische Untersuchung der Fraktionen ein Teil der entstandenen Produkte identifiziert werden. So fanden sich in den leichter flüchtigen Anteilen Isobuten (ca. 16%), PhSiMe_3 und ${}^t\text{Bu-SiMe}_3$ (nicht dagegen $\text{Me}_2\text{CH-CH}_2\text{-SiMe}_3$ und Me_3SiH ; vgl. Thermolyse von ${}^t\text{Bu-N=N-GeMe}_3$), wogegen der schwerflüchtige Anteil hauptsächlich aus ${}^t\text{Bu-NH-N(SiMe}_3)_2$ und ${}^t\text{Bu-N(SiMe}_3\text{)-N(SiMe}_3)_2$ sowie wahrscheinlich noch aus ${}^t\text{Bu}_2(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2$ und ${}^t\text{Bu}_3\text{N}_2(\text{SiMe}_3)$ bestand.

Wesentlich einfacher verläuft demgegenüber die Thermolyse des ${}^t\text{Bu-N=N-GeMe}_3$. Die Reaktion läuft nach erster Ordnung ab (Abb.7) und weist bei $96,5^\circ\text{C}$ in o-Dichlorbenzol eine Halbwertszeit von 12,2 min auf. Als einzige Zerfallsprodukte entstehen Isobuten, Trimethylgerman und Stickstoff:

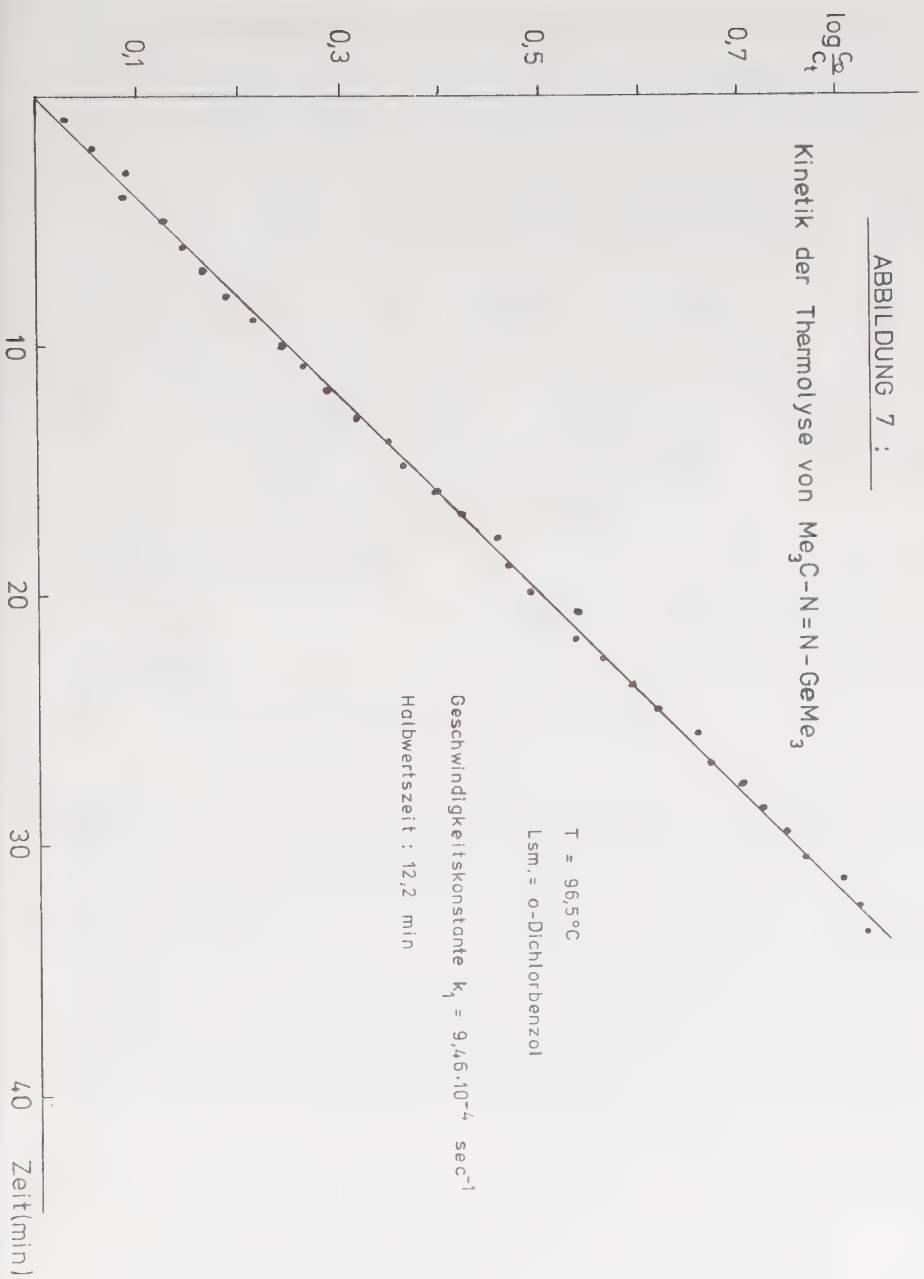


Bei der Zerfallstemperatur konkurriert aber mit der Thermolyse-reaktion bereits deutlich die etwas langsamer ablaufende Reaktion der Hydrogermylierung des Isobuten:



ABBILDUNG 7 :

Kinetik der Thermolyse von $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{GeMe}_3$



Man findet im Reaktionsgemisch also auch eine größere Menge an $\text{Me}_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{GeMe}_3$. Nach weiterem Erwärmen wird schließlich alles Isobuten und Trimethylgerman gemäß (7) verbraucht.

c. Thermolyse von $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{SiR}'_3$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{OMe}$)

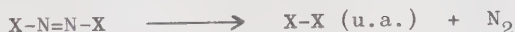
$\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ ist das bei weitem thermostabilste der in dieser Arbeit untersuchten Diimine. Selbst nach zweitägigem Erhitzen auf 200°C waren erst ca. 60% thermolysiert. Die Anzahl der entstandenen Substanzen war jedoch derart groß, daß auf eine Aufarbeitung des Thermolysats vorerst verzichtet wurde.

Ganz im Gegensatz dazu steht die erstaunliche Thermolabilität des $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{Si}(\text{OMe})_3$. Diese Verbindung konnte bislang nur mit Mühe bei -20°C analysenrein isoliert werden. In verdünnten (pentanischen) Lösungen ist sie auch bei RT etwa einen Tag ohne deutliche Zersetzung haltbar. Konzentriert man jedoch solche Lösungen, tritt rasche Zersetzung ein. Isoliertes Phenyl-trimethoxysilyl-diimin zersetzt sich ab ca. -10 bis -5°C unter stark exothermer Reaktion. Es bildet sich eine große Vielzahl von Produkten, u.a. entstehen auch ethylhaltige Verbindungen. Daß die hohe Zersetzlichkeit von $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{Si}(\text{OMe})_3$ auf katalytische Verunreinigungen zurückzuführen ist, ist wenig wahrscheinlich, da auch bei sorgfältiger Reinigung der verwendeten Ausgangsmaterialien sowie durch mehrmaliges Umkristallisieren des Diimins keine Abnahme der Thermolabilität zu erreichen war.

2.2.2. Mechanistische Überlegungen

Azoverbindungen zeigen ein vielfältiges Thermolyseverhalten. Folgende Zersetzungsmöglichkeiten wurden bisher beobachtet:

1) Zerfall^{31,32)}



2) Disproportionierung³⁴⁾



3) Dimerisierung³⁴⁾



4) Umlagerung³⁷⁾



Reaktionsweise 1) und 4) wird vor allem im Falle organischer Azoverbindungen beobachtet, wohingegen Reaktionen 2) und 3) dann eine wichtige Rolle spielen, wenn einer oder beide Reste X "anorganischer" Natur sind ($\text{X} = \text{H}, \text{SiMe}_3, \text{GeMe}_3$). Silylierte und germylierte Organyldiimine zersetzen sich ihrer Natur entsprechend sowohl analog organischen als auch analog anorganischen Azoverbindungen. Eine Dimerisierung gemäß



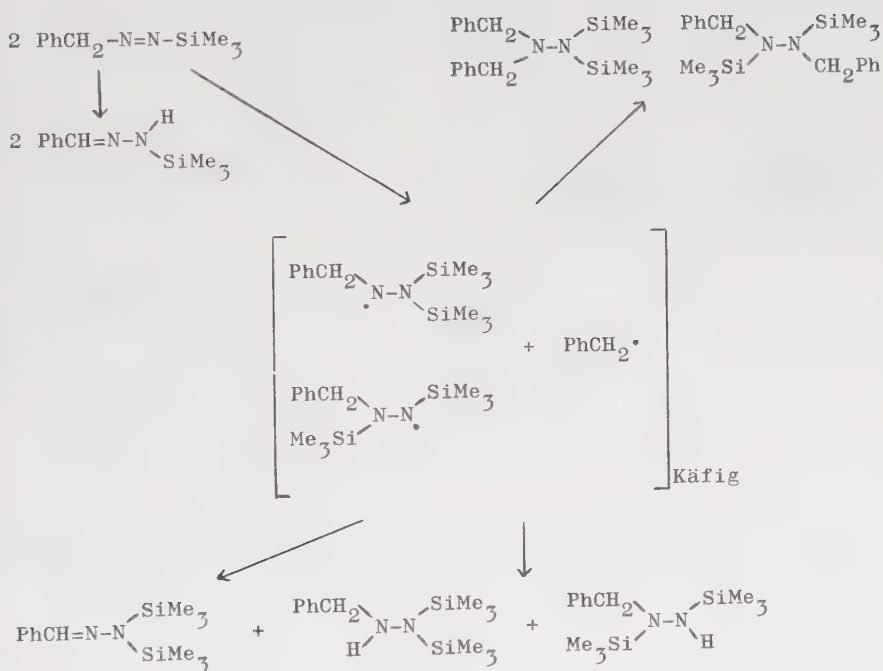
konnte allerdings bislang in keinem Fall gefunden werden^{**}).

Die Umlagerung von $R-N=N-SiMe_3$ ($R = Me, PhCH_2$) ist, wie in Kap. 2.3.2. näher erläutert, basenkatalysiert. Die beobachtete Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Konzentration an Umlagerungsprodukt, also mit fortschreitender Thermolyse, wird dann verständlich. Die Tatsache, daß bei der thermischen Umlagerung von $Me-N=N-SiMe_3$ immer auch die Bildung von 2-3% Stickstoff beobachtet wird, legt nahe, den einleitenden Thermolyseschritt in der Bildung von Hydrazinen oder Aminen gemäß Reaktionsweise 2) zu sehen. Diese könnten dann als basische Katalysatoren die Umlagerung einleiten.

Bei der $PhCH_2-N=N-SiMe_3$ -Zersetzung findet man neben dem Umlagerungsprodukt $PhCH=NH-SiMe_3$ auch Produkte, die auf eine Thermolyse analog der von $Me_3Si-N=N-SiMe_3$ schließen lassen³⁴⁾. Zuerst werden hierbei gemäß Schema 4 neben Benzylradikalen und Stickstoff Benzyl-bis(trimethylsilyl)hydrazyl-radikale gebildet, die dann unter Vereinigung von Radikalen oder unter Radikaldisproportionierung abreagieren. Daß dabei die Thermolyse von $PhCH_2-N=N-SiMe_3$ schneller als die Thermolyse von $Me-N=N-SiMe_3$ verläuft, liegt im Falle der Umlagerung an der erhöhten Acidität der $PhCH_2$ -Protonen, im Falle der Radikalreaktion sicher an der erhöhten Stabilität des Organylradikals.

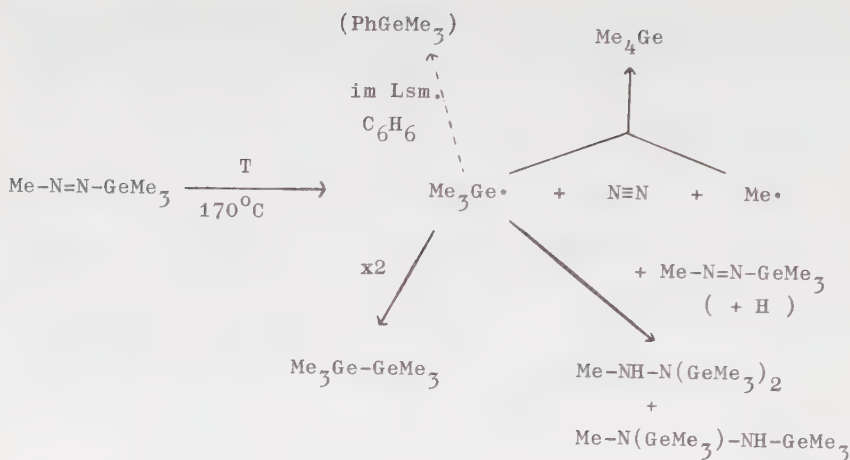
^{**}) Ob tatsächlich keine Dimerisierung auftritt kann z.B. im Falle des $tBu-N=N-SiMe_3$ nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da ein eventuell gebildetes Tetrazen bei der Thermolysetemperatur (ca. 190°C) wahrscheinlich selbst thermisch zerfällt³⁸⁾.

Schema 4:

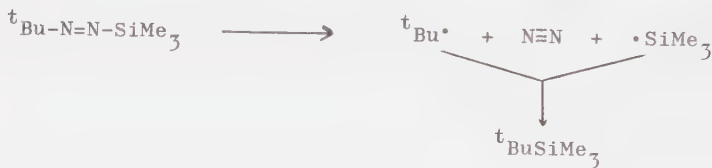


Die Thermolyse von Me-N=N-GeMe_3 wird, anders als die Thermolyse von Me-N=N-SiMe_3 , offenbar von einem monomolekularen Reaktionsschritt eingeleitet, da man 1. Reaktionsordnung und Me_4Ge als typisches Zerfallsprodukt findet. Das folgende Schema 5 versucht die Bildung der weiteren Thermolyseprodukte zu deuten:

Schema 5:

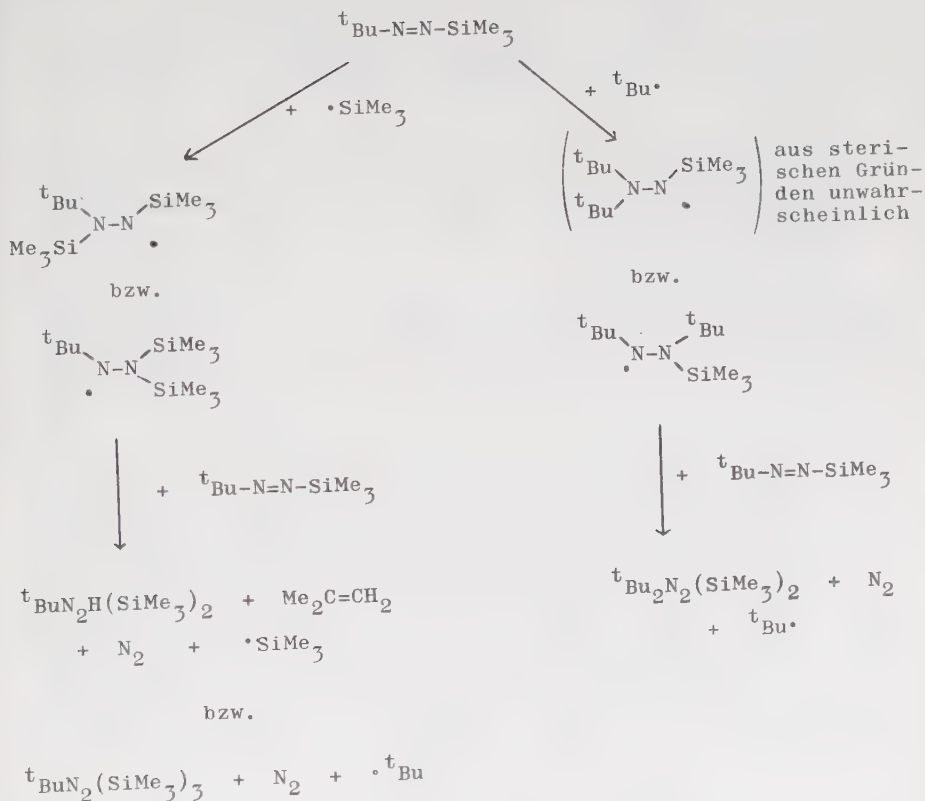


In ähnlicher Weise verläuft auch die Thermolyse des $^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$. Auch hier scheint ein Zerfall die Reaktion einzuleiten:

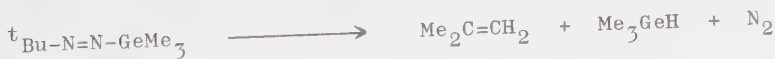


Offensichtlich findet aber nicht nur eine Radikalvereinigung statt, sondern die gebildeten Radikale vermögen sich auch an das Diimin unter Bildung von Hydrazylradikalen anzulagern, die dann den Schlüssel für weitere Produkte darstellen (Schema 6).

Schema 6:

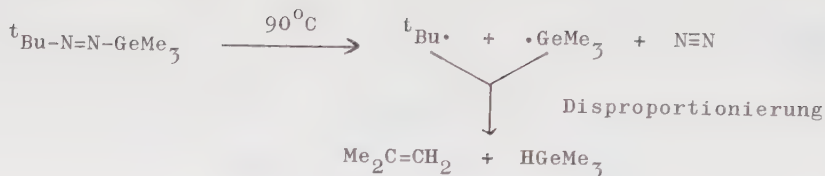


Gänzlich anders verläuft die Thermolyse von tBu-N=N-GeMe_3 :

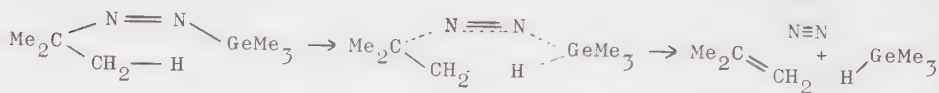


Die Erklärung der Produktbildung ist auf zwei Wegen möglich:

- 1) Zerfall in Radikale mit anschließender Disproportionierung des Radikalpaares im Lösungsmittelkäfig (Stufenmechanismus):



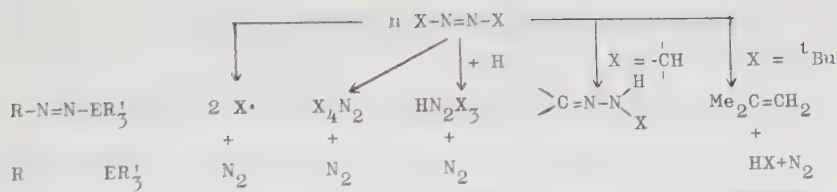
2) Innermolekulare Wasserstoffübertragung unter Molekülzerfall
(Synchronmechanismus):



Beim Stufenmechanismus sollten jedoch dem Radikalpaar außer der einzig beobachteten Disproportionierung noch weitere Reaktionsmöglichkeiten wie Rekombination ($\rightarrow \text{}^t\text{BuGeMe}_3$) oder Flucht aus dem Lösungsmittelkäfig und Reaktion mit dem Diimin offenstehen. Wahrscheinlicher erscheint deshalb der Synchronmechanismus, der allerdings eine vorgelagerte trans $\rightarrow$ cis-Isomerisierung voraussetzt. Beide Mechanismen sind mit der gefundenen 1. Reaktionsordnung vereinbar.

Auch beim $\text{Ph-N}=\text{N-SiMe}_3$ scheint auf Grund der Vielfalt der gebildeten Thermolyseprodukte und des nicht vollständigen Stickstoffverlusts Zerfall und Disproportionierung die entscheidende Rolle zu spielen.

In folgender Tabelle sind die Thermolyseergebnisse bei silylierten und germylierten Organyldiimininen nochmals zusammengefaßt.



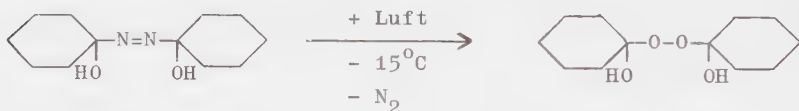
Me	SiMe ₃	(+)	(+)	(+)	+	-
PhCH ₂	SiMe ₃	(-)	+	+	+	-
Me	GeMe ₃	+	-	+	-	-
^t Bu	SiMe ₃	+	+	+	-	-
^t Bu	GeMe ₃	-	-	-	-	+
Ph	SiMe ₃	(+)	(+)	(+)	-	-
Ph	SiPh ₃	+	-	-	-	-

Das Thermolyseverhalten silylierter und germylierter Organyldiimine hängt demgemäß von folgenden Faktoren ab: "Normalerweise" thermolysieren silylierte und germylierte Organyldiimine sowohl unter Zerfall in Stickstoff, R₃E- und R-Radikale als auch unter Disproportionierung in Stickstoff, (R₃E)₂N₂R- und R-Radikale. Trägt der direkt an der Azogruppe gebundene Kohlenstoff der Organylgruppe ein oder mehrere Wasserstoffatome, so beobachtet man auch eine Umlagerungsreaktion zum Hydrazon. Besitzt der zum Stickstoff β-ständige Kohlenstoff "aliphatische" Wasserstoffatome, so besteht die Möglichkeit eines Zerfalls unter Wasserstoffübertragung.

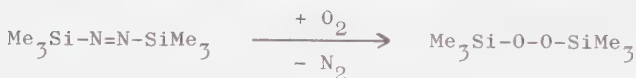
2.3. Zur Reaktivität silylierter Organyldiimine

2.3.1. Reaktion silylierter Organyldiimine mit Sauerstoff

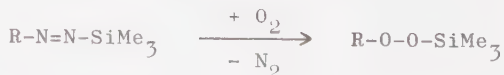
Azoalkane setzen sich mit Sauerstoff normalerweise nur bei höheren Temperaturen unkontrolliert um: sie verbrennen. Organyldiimine $R-N=N-H$ werden demgegenüber von Sauerstoff schon bei tiefen Temperaturen angegriffen, wobei - häufig explosionsartig - Kohlenoxide, Kohlenwasserstoff, Alkohole und Stickstoff entstehen (z.B. aus $Me-N=N-H$: CO_2 , CO , CH_4 , N_2 neben wenig $CH_2=CH_2$, $HC\equiv CH$ und CH_3OH). N-deuterierte Organyldiimine reagieren mit Sauerstoff langsamer und kontrollierter (z.B. $Me-N=N-D$: CH_3D , CH_3OD und N_2)¹¹⁾. Die Literatur beschreibt ein weiteres Beispiel der kontrollierten Oxidation einer organischen Azoverbindung³⁹⁾:



In entsprechender Weise - allerdings schon bei $-78^\circ C$ - reagiert Bis(trimethylsilyl)diimin (BSD) mit Sauerstoff¹⁾:

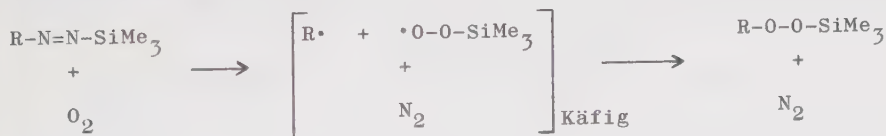


Analog verläuft, wie gefunden wurde, der Umsatz silylierter Organyldiimine mit Sauerstoff. Leitet man Luft durch die reinen oder gelösten Diimine $Me-N=N-SiMe_3$ bzw. $tBu-N=N-SiMe_3$ bei 0 bis $25^\circ C$, so erhält man in 80 - 90%iger Ausbeute $Me-O-O-SiMe_3$ und $tBu-O-O-SiMe_3$ (Versuche 53-55):



Ph-N=N-SiMe₃ wird dagegen auch nach 18-stündigem Umsatz mit Sauerstoff nicht verändert. Im Unterschied zum BSD reagieren die silylierten Organyldiimine mit O₂ nicht ausschließlich unter Peroxidbildung. Besonders im Falle von ^tBu-N=N-SiMe₃ entsteht noch Hexamethyldisiloxan und ein weiteres, nicht identifiziertes Produkt, das offenbar nur Me₃C-Gruppen enthält.

Wegen der radikalischen Natur des Sauerstoffs dürften die Oxidationsreaktionen folgendermaßen ablaufen:

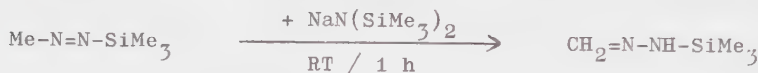


Auf Grund der höheren Bindungsstärke der Ph-N-Bindung in Ph-N=N-SiMe₃ (vgl. Thermolyse von Ph-N=N-SiMe₃) setzt sich Trimethylsilyl-phenyldiimin offenbar nicht analog R-N=N-SiMe₃ (R = Me, ^tBu) mit Sauerstoff um. Die schlechtere Ausbeute von Peroxid im Falle von ^tBu-N=N-SiMe₃ könnte andererseits auf die relativ große Stabilität des Me₃C-Radikals zurückzuführen sein (Möglichkeit zum Entweichen aus dem Lösungsmittelkäfig).

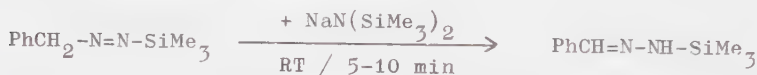
2.3.2. Umsatz silylierter Organyldiimine mit Basen

a. Umsatz von $X-CH_2-N=N-SiMe_3$ ($X = H, Ph$) mit Natriumhexamethyldisilazan

Versetzt man rotes $Me-N=N-SiMe_3$ (in Reinsubstanz oder in Lösung) mit einer katalytischen Menge Natriumhexamethyldisilazan, so beobachtet man bei RT nach ca. einer Stunde Entfärbung der Reaktionslösung und quantitative Bildung von $CH_2=N-NH-SiMe_3$ (Versuch 37):

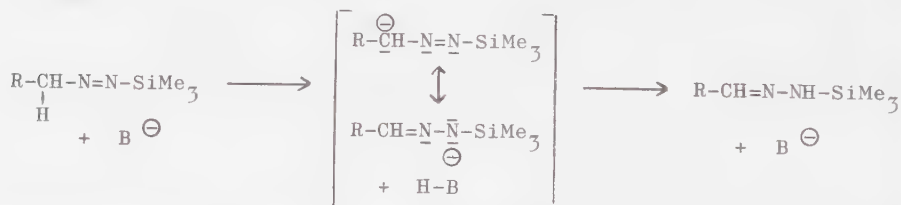


Benzyl-trimethylsilyl-diimin reagiert entsprechend, jedoch wesentlich schneller (Versuch 38):



Für die Umlagerung bei RT sind jedoch in beiden Fällen starke Basen wie $NaN(SiMe_3)_2$ (bzw. $LiMe$, vgl. nächster Abschnitt) notwendig.

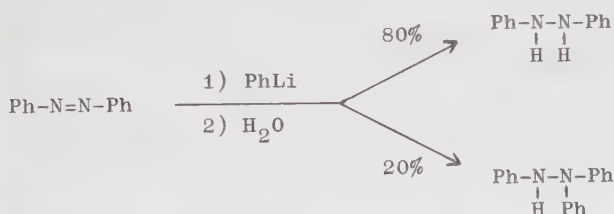
Die Wasserstoffumlagerung erfolgt offensichtlich folgendermaßen:



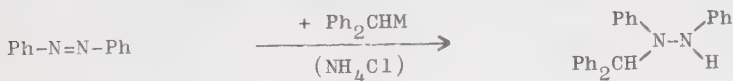
Erwartungsgemäß verläuft dabei die Umlagerung bei höherer Acidität der α -CH-Gruppe (wie im Falle von $PhCH_2-N=N-SiMe_3$) deutlich rascher.

b. Umsatz silylierter Organyldiimine mit Phenyl- und Methyl-lithium

Azobenzol reagiert mit Phenyllithium hauptsächlich unter Bildung des Dianions. Eine Addition an die Azodoppelbindung erfolgt nur zu 20%⁴⁰⁾.



Gute Ausbeuten an Additionsprodukt erhält man dagegen bei Verwendung von Carbanionen wie $\text{Ph}_2\text{CH}^\ominus$ ⁴¹⁾:



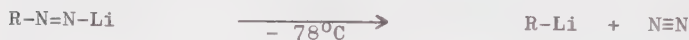
M = K, Na;

Jedoch wurde auch hier als Nebenreaktion die Reduktion der Azogruppe durch Elektronenübergang vom Carbanion beobachtet⁴²⁾.

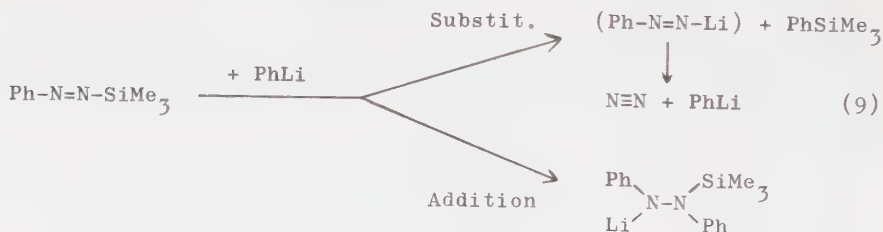
Beim Umsatz von silylierten Organyldiimininen mit Lithium-organylen steht nun jedoch neben den oben erwähnten Reaktionen noch die Möglichkeit einer nucleophilen Substitution der Trimethylsilylgruppe zur Debatte:



Tatsächlich reagiert offenbar PhLi und MeLi mit Ph-N=N-SiMe₃ (Versuche 56,57) gemäß Reaktion (8). Eine Addition des Lithium-organyls an die Azodoppelbindung wird jedoch auch beobachtet. Die nach (8) entstehenden Lithium-organyldiimine lassen sich nicht isolieren; sie zerfallen selbst bei -78°C augenblicklich in N₂ und RLi:

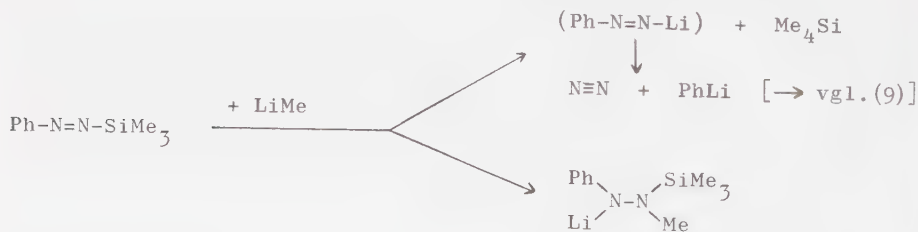


Mithin beobachtet man beim Umsatz von Ph-N=N-SiMe₃ mit LiPh die Bildung folgender Produkte:



Die Reaktion verläuft bereits bei -78°C rasch.

Im Prinzip gleichartig gestaltet sich der Umsatz mit MeLi:



Da die Substitution der SiMe₃-Gruppe jedoch langsamer als der Zerfall des intermediär gebildeten Ph-N=N-Li erfolgt, greift entstehendes PhLi seinerseits in das Reaktionsgeschehen gemäß (9) ein.

Der Umsatz von Me-N=N-SiMe_3 mit MeLi (Versuch 58) verläuft wegen der Möglichkeit einer basenkatalysierten Hydrazonebildung naturgemäß etwas anders. In Abhängigkeit vom Molverhältnis Diimin : LiMe beobachtet man hauptsächlich die Bildung von Me_4Si , Stickstoff bzw. von $\text{CH}_2=\text{N-NH(SiMe}_3\text{)}$. Bei geringeren $\%$ ualen Mengen an LiMe (ca. 8%) findet man ca. 20% TMS und Stickstoff sowie ca. 80% $\text{CH}_2=\text{N-NH(SiMe}_3\text{)}$. Die Reaktion ist dabei nach wenigen Minuten bei RT beendet. Mit zunehmender $\%$ ualer Menge an LiMe steigt die TMS-Ausbeute (sinkt die $\text{CH}_2=\text{N-NH-SiMe}_3$ -Ausbeute), und es nimmt gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit zu. Bei Einsatz von ca. 50% LiMe treten nur mehr TMS und Stickstoff als Reaktionsprodukte auf, und die Reaktion ist bereits bei -78°C nach wenigen Minuten beendet.

2.3.3. Umsatz der silylierten Organyldiimine mit Säuren

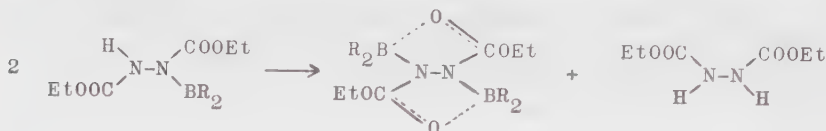
a. Umsatz silylierter Organyldiimine mit Trimethylboran

Azoverbindungen wurden bisher nur vereinzelt mit Trialkylboranen zur Reaktion gebracht. Setzt man Borane mit zwei oder mehr Kohlenstoffatomen ein, so beobachtet man in jedem Fall das anhand der Reaktion von Azobenzol mit Triethylboran skizzierte Bild:



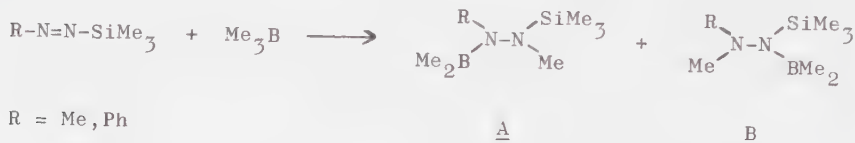
Es reagiert im speziellen Beispiel nur cis-Azobenzol; trans-Azobenzol kann jedoch durch Bestrahlung zum Umsatz gebracht werden⁴³⁾.

Bei Azodicarbonylverbindungen, die schon in der trans-Form mit Alkylboranen reagieren, ist das gebildete Borylhydrazin unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil: es dismutiert⁴⁴⁾:



Kommen dagegen Alkylborane zum Einsatz, bei denen keine Eliminierungsmöglichkeiten für ein Alken bestehen (Alkyl = z.B. PhCH₂), findet man eine Einschlebung der Azogruppe in eine Alkyl-Bor-Bindung⁴³⁾.

Die Reaktion von Organyl-trimethylsilyl-diiminen mit Trimethylboran führte dementsprechend zum quantitativen Umsatz gemäß (Versuche 59-61):



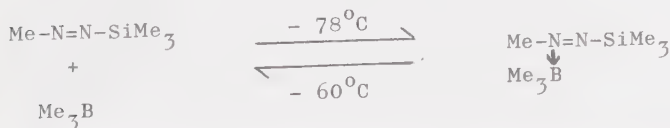
R = Me, Ph

Für R = Me entsteht dabei ausschließlich A (CH₂Cl₂, RT, 1 h), im Falle R = Ph treten A und B im Molverhältnis 1 : 2 auf (CH₂Cl₂, 60°C, 3 h). ^tBu-N=N-SiMe₃ reagierte jedoch - offenbar aus sterischen Gründen - auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 80°C nicht mit Me₃B.

Die Produktbildung scheint einer thermodynamischen Kontrolle zu unterliegen. Da B-N-Bindungen durch Rückbindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffs in das unbesetzte p-Orbital des Bors beachtlich stabilisiert werden, ist zu erwarten,

daß die Me_2B -Gruppe an das Stickstoffatom gebunden ist, dessen "nichtbindendes" Elektronenpaar am ehesten verfügbar ist. Im Falle des Me-N=N-SiMe_3 ist diese Voraussetzung am besten beim methylgebundenen Stickstoffatom gegeben. Demzufolge entsteht offenbar A als einziges Produkt. Diese Vorstellungen sind auch im Falle des Ph-N=N-SiMe_3 erfüllt. Eine Trimethylsilylgruppe beansprucht das nichtbindende Elektronenpaar eines benachbarten Stickstoffatoms weniger als die Phenylgruppe. Also sollte die Me_2B -Gruppe bevorzugt an den siliziumgebundenen Stickstoff herantreten. In der Tat entsteht B zu 69%, A hingegen nur zu 31%. Daß in den gebildeten Hydrazinen die B-N-Bindung einen nicht geringen Doppelbindungscharakter aufweist, zeigt sich deutlich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C_6H_6 als Lsm.): Die Me_2B -Protonensignale sind Dubletts. Im Falle von $\text{Me}_2\text{B-NMe-NMe-SiMe}_3$ tritt Koaleszenz des Me_2B -Dubletts zum Singulett erst bei 154°C ein.

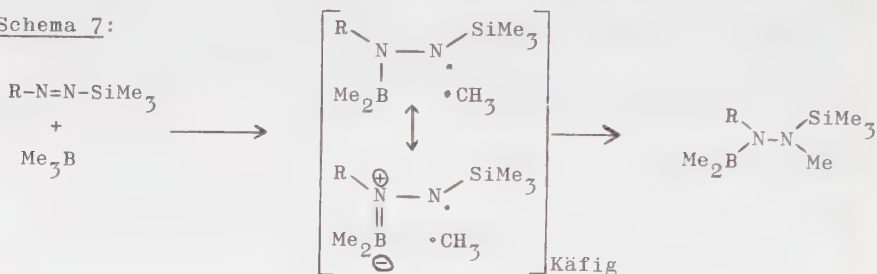
Die Reaktionen der Trimethylsilyl-organyldiimine mit Me_3B verlaufen offenbar über ein Säure-Base-Addukt. Im Falle des Diimins Me-N=N-SiMe_3 , das ein relativ basisches (Methyl-)Stickstoffatom zur Verfügung hat, läßt sich beim Abkühlen des Reaktionsgemisches auf -78°C sogar eine Adduktbildung beobachten: Es fällt ein gelber Festkörper aus, der bei -60 bis -50°C jedoch wieder in die Komponenten (Wiederauftreten der roten Farbe des Me-N=N-SiMe_3) zerfällt:



Die Fähigkeit der Trialkylborane, leicht radikalische Reaktionen

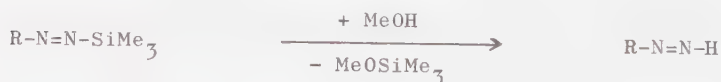
einzu-gehen, legt darum folgenden Mechanismus für die Azoein-schiebungsreaktion nahe. Im Zuge der Adduktbildung von Me_3B mit der Azoverbindung tritt homolytischer Bindungsbruch der B-C-Bin-dung ein. Noch im Lösungsmittelkäfig erfolgt dann eine Radikal-vereinigung (Schema 7). Die Reaktion wird dann ersichtlicherwei-se von elektronischen und sterischen Effekten in der oben ge-schilderten Weise gesteuert.

Schema 7:



b. Umsatz silylierter Organyl-diimine mit Methanol

Die Reaktionen trimethylsilyl-substituierter Organyl-diimine mit Methanol verlaufen in jedem Falle im Sinne einer ein-fachen Solvolyse (Versuche 62-64):



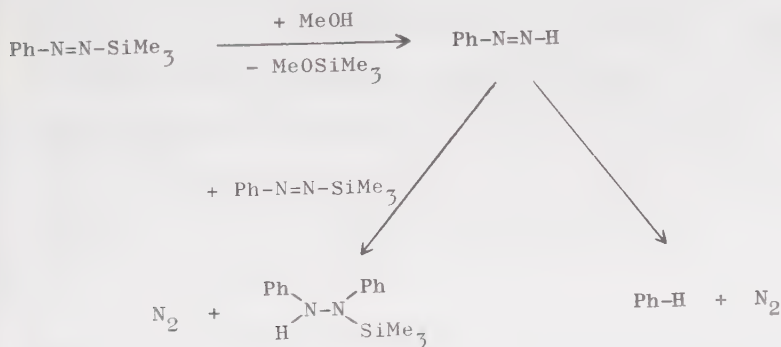
$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, {}^t\text{Bu};$

Die Geschwindigkeit der Methanolyse ist jedoch sehr unterschied-lich. Während sich $\text{Me}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit MeOH je nach dessen Konzentration schon bei -100 bis -60°C umsetzen, reagiert

$^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ mit MeOH erst bei RT. Die gebildeten Organyldiimine sind an ihrer gelben Farbe sichtbar und UV-spektroskopisch erkennbar⁴⁵⁾. Da es sich um sehr thermolabile Substanzen handelt, finden sich im Reaktionsgemisch letztlich nur ihre Thermolyseprodukte bzw. ihre Reaktionsprodukte mit dem Ausgangsdiimin. Im Falle der Methanolyse von Me-N=N-SiMe_3 erhält man praktisch nur die Thermolyseprodukte des Me-N=N-H ¹¹⁾:



Das bei der Methanolyse von Ph-N=N-SiMe_3 gebildete Ph-N=N-H liefert jedoch neben den Zersetzungsprodukten noch ein nach folgender Reaktion gebildetes Hydrazin:



Der Zerfall des aus $^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ gebildeten Diimins $^t\text{Bu-N=N-H}$, der eine nahezu quantitative Stickstoffmenge (92%) liefert, scheint jedoch nicht nur zum Me_3CH zu führen. $^t\text{Bu}_2\text{N}_2\text{H(SiMe}_3)$ entsteht allerdings nicht.

3. Darstellung und Eigenschaften einiger Organyldiimine
R-N=N-S (S = anorganischer Rest)

Silylierte Organyldiimine können mit LEWIS-Säuren S-B (S = saurer, B = basischer Verbindungsteil) u.a. unter Substitution der Silylgruppe (Azogruppenübertragung) reagieren:

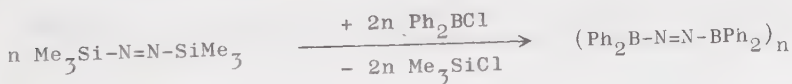


In den beiden weiter oben bereits besprochenen Beispielen mit S-B = H-OMe, Li-Me, Li-Ph zerfielen die gebildeten Diimine R-N=N-H bzw. R-N=N-Li rasch (vgl. Kap. 2.3.2. sowie 2.3.3.). Setzt man nun andere Verbindungen S-B, insbesondere Halogenide wie R₂BHal, R₂PHal bzw. Me₂AsHal ein, so sind - wie dem nachfolgenden zu entnehmen ist - die unter Abspaltung von Hal-SiMe₃ gebildeten Diimine R-N=N-S (S = R₂B, R₂P, R₂As) in vielen Fällen in Substanz faßbar.

3.1. Boryl-organyldiimine

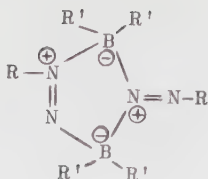
In der Literatur wird nur wenig über die Darstellung von Azoboranen berichtet. H. Bock versuchte in Zusammenarbeit mit F. Regnet Phenyl-boryl-hydrazine mit z.B. N-Bromsuccinimid zu oxidieren⁴⁶⁾. Des weiteren hofften Niedenzu und Mitarbeiter, Boryl-diimine durch Behandlung von Bis(boryl)-hydrazinen mit Oxidationsmitteln wie PbO_2 , HgO , Hal_2 oder Chinonen zu erhalten⁴⁷⁾. Alle Darstellungsversuche endeten jedoch erfolglos.

Mit der Darstellung von silylsubstituierten Diiminen bot sich jedoch die Möglichkeit, durch Azogruppenübertragung Azoborane bei Ausschluß von Oxidationsmitteln herzustellen. Dieser Weg schien besonders im Hinblick auf die leichte Spaltbarkeit der N-Si-Bindung mit Borhalogeniden⁴⁸⁾ problemlos. Tatsächlich konnte auf dem angegebenen Weg die erste Borazoverbindung im Arbeitskreis N. Wiberg⁴⁹⁾ durch Umsatz von $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ mit Ph_2BCl erhalten werden:



Diese Azoverbindung tritt in Form eines Polymeren auf, das sich wegen völliger Unlöslichkeit und Unflüchtigkeit einer eingehenden Untersuchung entzieht.

Beim Umsatz der silylierten Organyldiimine mit Diorganylborhalogeniden konnte nun eine Reihe von dimeren Borylorganyldiiminen gewonnen werden:



R = Ph, ^tBu

R' = Me, Ph

In den folgenden Kapiteln sei zur Darstellung, Struktur sowie Bildungsmechanismen der Boryl-organyldiimine Stellung genommen.

3.1.1. Darstellung von Boryl-organyldiiminen

Die Umsetzung von Diiminen R-N=N-SiMe₃ (R = Ph, ^tBu) in CH₂Cl₂ mit Diorganylborbromiden R'₂BBr (R' = Me, Ph) verläuft laut Tabelle 4 mehr oder weniger rasch (Versuche 65-68):

Tabelle 4: Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung R-N=N-SiMe₃- (R = Ph, ^tBu) mit R'₂BBr (R' = Me, Ph)

Lsm. = CH ₂ Cl ₂	^t Bu-N=N-SiMe ₃		Ph-N=N-SiMe ₃	
	Me ₂ BBr	Ph ₂ BBr	Me ₂ BBr	Ph ₂ BBr
temp.	0°C	RT	-70°C	RT
Reaktions-zeit	1/2 h	1/2 h	10 min	1 - 2 h

Zudem zeigt die Reaktion von ^tBu-N=N-SiMe₃ mit Ph₂BBr eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. In Pentan ist die Reaktion bei RT erst nach 1 bis 1 1/2 Stunden, in THF erst nach zwei Tagen beendet. Im Zuge der Reaktion nimmt das Reaktionsgemisch eine gelbe (im Falle des Umsatzes von Ph-N=N-SiMe₃ mit Me₂BBr eine schmutziggelbe) Farbe an, und es fallen alsbald die Ph₂B-gruppenhaltigen Boryl-organyldiimine aus. Über einige physikalische Eigenschaften

der Boryl-organyldiimine gibt nachfolgende Tabelle 5 Auskunft:

Tabelle 5: Ausbeuten, Schmelz- bzw. Sublimationspunkte und Molekulargewichte von Boryl-organyl-diiminen

(R-N=N-BR' ₂) ₂		Aus- beuten	Fp. bzw. Sublp. °C / Torr	Molekulargewicht		
R	BPh ₂			Theorie	MS ^{a)}	Osm. ^{b)}
^t Bu	BPh ₂	90%	Fp. 142-144 (Zers.)	500	-	452 ^{c)}
^t Bu	BMe ₂	92%	Fp. 24-25 Sublp. RT/0.01	252	252	253
Ph	BPh ₂	93%	Fp. 159-160 (Zers.)	540	540	554
Ph	BMe ₂	10%	Fp. 74-76 Sublp. 70/0.01	292	292	-

a) MS : massenspektrometrisch bestimmt

b) Osm. : dampfdruckosmometrisch in CHCl₃ bestimmt

c) Hier trat wohl Reaktion mit dem Lsm. ein, da die Meßwerte einer Meßreihe im zeitlichen Verlauf fielen (vgl. Versuch 66)

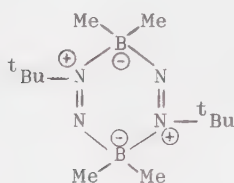
Die Me₂B-haltigen Verbindungen sind in allen gängigen Lösungsmitteln (Pentan, Benzol, CH₂Cl₂, THF) gut löslich, wohingegen die Ph₂B-haltigen Substanzen einzig in CH₂Cl₂ (CHCl₃) - und auch darin nur mäßig - löslich sind. Die schlechten Ausbeuten bei der Darstellung des (Ph-N=N-BMe₂)₂ sind wohl darauf zurückzuführen, daß hier die Diiminbildung nur eine Nebenreaktion darstellt.

Der Umsatz von Me-N=N-SiMe₃ mit R'₂BBr (R' = Me, Ph, Versuche 69,70) verläuft demgegenüber völlig unübersichtlich. Es treten bei den Reaktionen große Stickstoffverluste auf, und aus den entstehenden Produktgemischen konnte kein Boryl-methyldiimin isoliert werden.

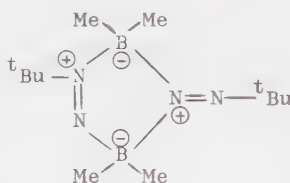
3.1.2. Struktur und spektroskopische Eigenschaften der Boryl-organyldiimine

Alle dargestellten Boryl-organyldiimine liegen sowohl in Lösung als auch im gasförmigen Zustand dimer vor (vgl.Tab.5). Im Massenspektrum finden sich zwar Massen, die einem Monomeren entsprechen; jedoch stellt sich bei Verringerung der Ionisierungsenergie sofort heraus, daß es sich hierbei um Bruchstücke handelt (Abbildung der Massenspektren im Versuchsteil).

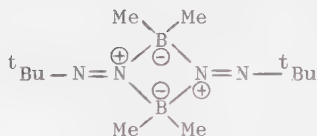
Für ein dimeres Dimethylboryl-tert.-butyldiimin sind folgende vier Strukturisomere denkbar:



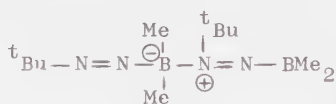
(A)



(B)



(C)



(D)

Da im ^1H -NMR-Spektrum (vgl.Tab.6) je zwei flächengleiche Peaks für die ^tBu - und die Me_2B -Gruppe zu finden sind und das ^{11}B -NMR-Spektrum (vgl.Tab.7) zwei gleichintensive Peaks liefert, die auf Grund ihrer chemischen Verschiebung "nur" vierbindigem Bor zugeordnet werden können, scheiden die Strukturen (A), (C) und (D)

Tabelle 6: ^1H -NMR-Spektren der Boryl-organyldiimine (60 MHz)

$(\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{BR}'_2)_2$		(Hz; i-TMS; Lsm. = CH_2Cl_2)		Integr.-Verhält.	
R	BR'_2	R	BR'_2	R	: BR'_2
^tBu	BPh_2	siehe Abbildung 8		9	: 10
^tBu	BMe_2	-84,8/-90,7 (1:1)	+3,4/-6,2 (1:1)	3	: 2
Ph	BPh_2	Multiplett		-	-
Ph	BMe_2	Multiplett	+5,5/-17,4 (1:1)	5	: 6

Abbildung 8: ^1H -NMR-Spektrum von $(^t\text{BuN}_2\text{BPh}_2)_2$ (^tBu -Bereich, Lsm. = CH_2Cl_2 , 60 MHz)

a) dargestellt in CH_2Cl_2

b) dargestellt in Pentan

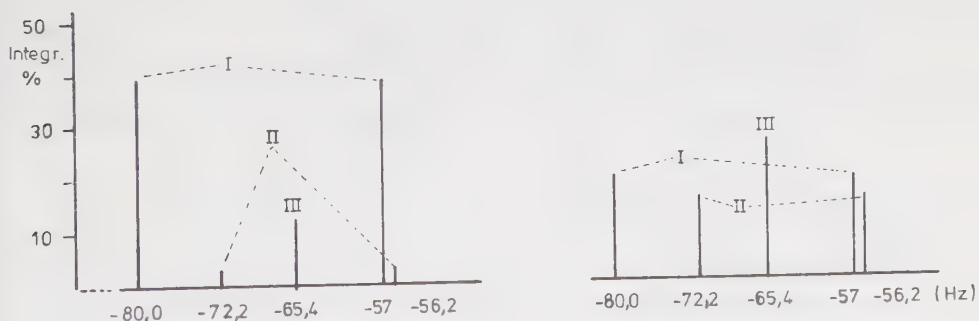


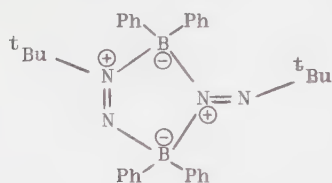
Tabelle 7: ^{11}B -NMR- und UV-Spektren der Boryl-organyldiimine

$(\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{BR}'_2)_2$		^{11}B -NMR-Spektren (ppm; $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$; Lsm. = CH_2Cl_2)	ν_{max} (cm^{-1})	ϵ (1/Mol·cm)
R	BPh_2		des langwelligst. Übergangs	
^tBu	BPh_2	ca. -10 ^{a)}	26750	278
^tBu	BMe_2	-4,1/-5,6 (1:1)	27880	49
Ph	BPh_2	ca. -12 ^{a)}	25430	450
Ph	BMe_2	-6,2/-7,9 (1:1)	26420	158

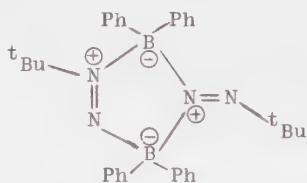
a) wegen geringer Löslichkeit breites, unaufgelstes Signal

aus. Offenbar liegt demnach Struktur (B) vor. Entsprechendes gilt für $(\text{Ph-N=N-BMe}_2)_2$, das somit ebenfalls eine Fünfringstruktur aufweist.

Schwieriger gestaltet sich die Interpretation der Kernresonanzspektren beim $(^t\text{Bu-N=N-BPh}_2)_2$. Da im ^tBu -Bereich (vgl. Abb.8) des ^1H -NMR-Spektrums je nach Darstellungsbedingungen zwei aus jeweils zwei gleichintensiven Signalen bestehende Signalgruppen in wechselndem Verhältnis auftreten, liegen möglicherweise isomere Verbindungen des folgenden Typs vor, bei denen die beiden ^tBu -Gruppen zueinander gewissermaßen in cis- oder trans-Stellung stehen:



" cis " (II)



" trans " (I)

Die bei höherem Feld liegenden Signale der beiden Signalgruppen, die bei beiden Isomeren nur um ca. 1 Hz auseinanderliegen, müßten dann der am quartären Stickstoff gebundenen ^tBu -Gruppe zugeordnet werden.

Neben den beiden Signalgruppen tritt im ^1H -NMR-Spektrum ein weiteres Signal (III) auf. Es muß, da die Analyse des Verbindungsgemisches für die Summenformel $^t\text{Bu-N=N-BPh}_2$ spricht, auf das Vorliegen eines weiteren Isomeren zurückgehen. Möglicherweise handelt es sich um den Vierring (C) bzw. den Sechsring (A). Die ^{11}B -NMR-Spektren der Isomerengemische - sie zeigen wegen der schlech-

ten Löslichkeit der Verbindungen nur ein breites, unaufgelöstes Signal - helfen insofern weiter, als aus ihnen auf die Vierbindigkeit aller anwesenden Bor-Atome geschlossen werden muß.

Die gelbe Farbe der Boryl-organyldiimine rührt von einer Absorption bei 25500 bis 28000 cm^{-1} mittlerer bis geringer Extinktion (450 bis 49 $1/\text{Mol}\cdot\text{cm}$) her. Die fast symmetrischen Banden zeigen keinerlei Struktur oder Aufspaltung. Das gilt auch für das in Pentan hergestellte Isomerengemisch des $(^t\text{Bu}-\text{N}=\text{N}-\text{BPh}_2)_2$. Substituentenwechsel einer Bor-gebundenen Phenyl- durch eine Methylgruppe bewirkt eine hypsochrome Verschiebung von etwa 1200 cm^{-1} . In gleicher Richtung wirkt sich auch ein Substituentenwechsel einer Azo-gebundenen Phenyl- gegen eine tert.-Butyl-Gruppe aus (hypsochrome Verschiebung von etwa 1350 cm^{-1}). Diese Wellenzahlenänderungen sind - verglichen mit ähnlichen Substituenteneffekten bei organischen Azoverbindungen - relativ klein.

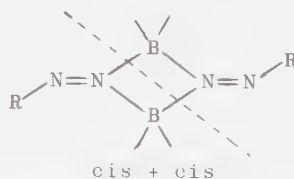
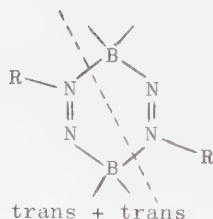
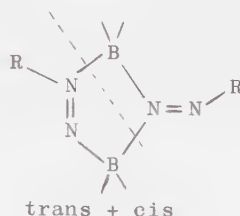
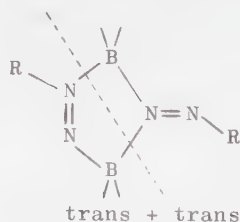
In den beschriebenen dimeren Boryl-organyldiimininen geht das höherliegende der beiden aus einer Kombination der Stickstoff-n-Orbitale hervorgehenden Molekülorbitale eine σ -Bindungsbeziehung zu elektronenleeren sp^3 -Hybridorbitalen des Bors ein. Die Verbindungsfarbe kann mithin nicht mehr wie bei "normalen" Azoverbindungen auf einen reinen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückgeführt werden.

3.1.3. Mechanistische Überlegungen

Nach allgemeiner Ansicht wird die Spaltung einer N-Si-Bindung durch Borhalogenide von einer LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung eingeleitet. Hierdurch werden einige Reaktivitäts- und Pro-

duktbildungsunterschiede bei der Umsetzung silylierter Organyldiimine mit Diorganylborhalogeniden verständlich, denn für eine erfolgreiche Boryl-organyldiiminbildung ist offenbar ein primärer Angriff der LEWIS-Säure am Si-gebundenen Stickstoff nötig. Im $^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ ist das kohlenstoffgebundene Stickstoffatom auf Grund der Sperrigkeit der Me_3C -Gruppe relativ gut abgeschirmt: Der Angriff des $\text{R}'_2\text{BHal}$ erfolgt deshalb voll am siliziumgebundenen Stickstoff. Im Falle des Diimins Ph-N=N-SiMe_3 , in welchem die Basizität des Si-gebundenen N-Atoms größer ist als die des Ph-gebundenen N-Atoms, erfolgt der Angriff der LEWIS-Säure sicher auf das Si-gebundene N-Atom. Demgegenüber stellt im Me-N=N-SiMe_3 das methylgebundene Stickstoffatom das basischere Zentrum dar: Die Verbindungen $\text{R}'_2\text{BHal}$ dürften dort bevorzugt angreifen, was offensichtlich zur Bildung einer Vielzahl von Produkten führt, aber nicht zu $\text{Me-N=N-BR}'_2$.

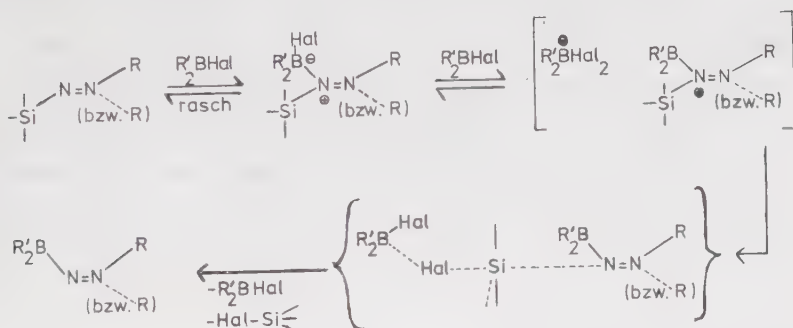
Die möglichen Strukturen der gebildeten dimeren Boryl-organyldiimine lassen sich in einfacher Weise aus trans- und cis-konfigurierten Monomeren zusammengesetzt deuten:



Für die Bildung der einen oder anderen Struktur, die wohl aus einer Dimerisierung von Monomeren resultiert, ist dann die Konfiguration des aus der Substitutionsreaktion



folgenden Azoborans maßgebend. Mechanistisch dürfte dabei die Azogruppenübertragungsreaktion in ähnlicher Weise ablaufen wie die Reaktion von Silylaminen mit Borhalogeniden⁵⁰⁾:



Nach Bildung ionischer Addukte greift das Halogen "von hinten" am Silizium an (Konfigurationsumkehr), wobei im Übergangszustand die Bildung der Hal-Si- und die Lösung der Si-N-Bindung mehr oder weniger gleichzeitig erfolgen ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$ -Reaktion). Offenbar hängt dann das Entstehen von cis- oder trans-konfiguriertem Boryl-organyldiimin im einfachsten Fall davon ab, ob zunächst ein LEWIS-Säureaddukt mit trans- oder cis-konfiguriertem Silyl-organyldiimin gebildet wird. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß eine Inversion siliziumgebundener Stickstoffatome im allgemeinen rasch erfolgt, und daß cis-Diimine im allgemeinen basischer als trans-Diimine sind.

3.2. Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiimine

Die Verbindungsklasse der Aminyl-organyldiimine (Triazene) ist seit langem bekannt. Demgegenüber sind bisher noch keine Phosphanyl-organyldiimine synthetisiert worden. Lediglich rote Phosphoranyl-organyldiimine Ph-N=N-P(X)R_2 bzw. violette Bis-(phosphoranyl)-diimine $\text{R}_2\text{P(X)-N=N-P(X)R}_2$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{NTos}$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{OPh}, \text{NMe}_2$) mit Phosphor in der Oxidationsstufe +5 konnten von Bock et al.⁵¹⁾ durch Oxidation der entsprechenden Hydrazine mit N-Bromsuccinimid bzw. Brom synthetisiert werden. Im gleichen Arbeitskreis wurden auch eine Reihe von Versuchen unternommen, Phosphanyl-organyldiimine $\text{R-N=N-PR}_2'$ mit Phosphor in der Oxidationsstufe +3 zu erhalten. Sie führten jedoch immer zu "braunschwarzen Zersetzungsrückständen"⁴⁶⁾. Evidenzen für die intermediäre Bildung von Phosphanyldiimininen konnten bei der Reaktion von $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ mit Ph_2PCl erhalten werden¹⁾.

In der Umsetzung von silylierten Organyldiimininen mit Diorganylchlorphosphan und -arsan wurde nun eine Möglichkeit eröffnet, eine Reihe von Phosphanyl- und auch Arsanyl-organyldiimininen $\text{R-N=N-ER}_2'$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, {}^t\text{Bu}$; $\text{ER}_2' = \text{PPh}_2, \text{PMe}_2, \text{AsMe}_2$) zu synthetisieren. Im folgenden Kapitel wird im einzelnen über die Darstellung, über die Farbe sowie über die Thermolyse der Verbindungen $\text{R-N=N-ER}_2'$ berichtet.

3.2.1. Darstellung von Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiiminen

Beim Umsatz von $R-N=N-SiMe_3$ ($R = Ph, Me, {}^tBu$) mit R'_2EC1 ($R'_2E = Ph_2P, Me_2P, Me_2As$) reagiert ${}^tBu-N=N-SiMe_3$ etwas langsamer als $Me-N=N-SiMe_3$, beide Verbindungen setzen sich jedoch deutlich langsamer als $Ph-N=N-SiMe_3$ um. Die Reaktionen setzen mit Me_2AsCl bereits bei $-78^\circ C$, mit Ph_2PCl bei mittleren Temperaturen ($-30^\circ C$ bis $-10^\circ C$), mit Me_2PCl erst bei höheren Temperaturen ($-10^\circ C$ bis $+30^\circ C$) ein (vgl. Tab.8).

Tabelle 8: Reaktionstemperaturen und -zeiten der Umsetzungen
 $R-N=N-SiMe_3$ mit R'_2EC1 in CH_2Cl_2 ($^\circ C$ / Zeit)

Reaktanden	Ph_2PCl	Me_2PCl	Me_2AsCl
$Ph-N=N-SiMe_3$	-30/mehrere h	-10/1 h	-78/wenige min
${}^tBu-N=N-SiMe_3$	-25/5 h	ca.+30/5 h	-78/10 min
$Me-N=N-SiMe_3$	-10/1 h	+25/1 h	-78/ca.30 min

Die Ausbeuten sind jedoch teilweise gering, da noch weitere Reaktionen wie thermischer Zerfall (${}^tBu-N=N-PMe_2$, $Me-N=N-AsMe_2$) oder Polymerisationsreaktionen ($Me-N=N-PMe_2$, $Ph-N=N-PPh_2$, $Me-N=N-PPh_2$) ablaufen, die dann zur Bildung einer Vielzahl von Produkten führen. Im Falle der Reaktion von $Ph-N=N-SiMe_3$ mit Me_2PCl trat zwar Rotfärbung ein; es ließen sich jedoch keine 1H -NMR-spektroskopischen Evidenzen für die Bildung eines $Ph-N=N-PMe_2$ erbringen (Versuch 76). Beim Versuch der Darstellung von ${}^tBu-N=N-AsMe_2$ konnten nur dessen Zerfallsprodukte erhalten werden (Versuch 82).

Einige physikalische Eigenschaften der gewonnenen Verbindungen sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Tabelle 9: Einige physikalische Eigenschaften der Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiimine

Verbindung	Ausbeuten	Fp. bzw. Sdp. (°C/Torr)	Farbe	Versuch
Ph-N=N-PPh ₂	20-30%	Fp. 60°C (Zers.)	rot	75
Me-N=N-PPh ₂	75%	Sdp. 80-90/0.01 (Zers.)	gelb	77
^t Bu-N=N-PPh ₂	90%	Zers. ab ca. -10°C	gelb	71
Me-N=N-PMe ₂	ca. 20% ^{a)}	Sdp. 0°C/30-10 Torr	gelb	79
^t Bu-N=N-PMe ₂	60%	Sdp. 0°C/5-2 Torr	gelb	73
Ph-N=N-AsMe ₂	90%	Krist., Zers. ab -20°C	rot	80
Me-N=N-AsMe ₂	90%	Zers. bei -78°C	gelb	81

a) Rohausbeute

3.2.2. Spektroskopische Eigenschaften der Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiimine

In folgender Tabelle seien zunächst die kernresonanzspektroskopischen Daten der gewonnenen Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiimine zusammengefaßt.

Tabelle 10: ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Spektren

R-N=N-ER' ₂		¹ H-NMR-Spektren (Hz; i-TMS; CH ₂ Cl ₂ ^{a)}				³¹ P-NMR
R	ER' ₂	R	J	ER' ₂	J	(ppm; 85% H ₃ PO ₄)
Ph	PPh ₂	Multipl.ett				-75.0(S)
Me	PPh ₂	-242(D)	2,7	Multipl.		-71,2(S)
^t Bu	PPh ₂	-70,3(D)	0,55	Multipl.		-
Me	PMe ₂	-232(D)	2,7	-82(D)	3,9	-
^t Bu	PMe ₂	-69.0(D)	0,65	-80,2(D)	3,7	-61.5(S)
Ph	AsMe ₂	Mult.	-	-87,5(S)	-	-
Me	AsMe ₂	-237(S)	-			-

a) (S): Singulett, (D): Dublett; gemessen bei 60 MHz

Die chemischen Verschiebungen der Protonen von N-gebundenen Methyl- bzw. tert.-Butylgruppen liegen in den für Azoverbindungen typischen, bezogen auf die entsprechenden Hydrazine tieffeldverschobenen, Bereichen (ca. -235 und -70 Hz; vgl. auch Kap. 2.1.). Auch die ^{31}P -NMR-Verschiebungen für die PPh_2 -Gruppen weisen gegenüber den Hydrazinophosphanen eine Tieffeldverschiebung von ca. 30-35 ppm auf^{52,53}). Besonders auffällig ist jedoch, daß der Phosphor in Verbindungen $\text{R-N=N-PR}'_2$ ($\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) mit den Protonen der Organylgruppe R über die Azodoppelbindung hinweg eine "long-range"-Kopplung eingeht, deren Wert immerhin 2,7 Hz (J_{PNNCH}) bzw. noch 0,6 Hz (J_{PNNCCH}) ausmacht. In der beachtlichen Größe dieser Kopplung liegt ein deutlicher Hinweis auf das Vorliegen einer trans-Struktur der Phosphanyl-organyldiimine.

In der folgenden Tabelle 11 sind Ionisierungsenergien und die farbgebenden Absorptionsmaxima der Titelverbindungen zusammengestellt:

Tabelle 11: Ionisierungsenergien, Farbe und Extinktionswerte der Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiimine

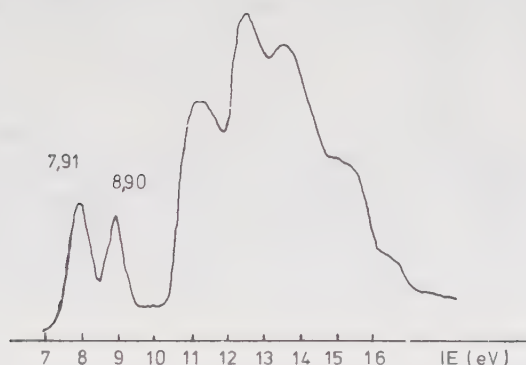
$\text{R-N=N-ER}'_2$		Ionisierungsenergie (eV) massenspektrom.	ν_{max} (cm^{-1})	ϵ
R	ER'_2		(Lsm. = CH_2Cl_2)	(1/Mol·cm)
${}^t\text{Bu}$	PMe_2	7,38	23560	67,5
${}^t\text{Bu}$	PPh_2	-	23030	ca. 80
Me	PMe_2	7,68	23850	-
Me	PPh_2	7,91	23430	120
Ph	PPh_2	-	20750	220
Me	AsMe_2	-	22960	25-50
Ph	AsMe_2	7,75	20130	ca. 100

Veränderungen des N-gebundenen Organylrests wirken sich bezüglich der UV-Spektren in gleicher Weise wie bei organischen Azoverbindungen und silylierten und germylierten Organyldiimininen aus:

Ersatz der Methylgruppe in $\text{Me-N=N-ER}'_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) durch ^tBu bewirkt eine bathochrome Verschiebung des farbgebenden Übergangs um 285 bis 400 cm^{-1} , Ersatz durch Ph einen Blue-shift von 2680 bis 2830 cm^{-1} . Tauscht man die phosphorgebundenen Methylreste gegen Phenylreste aus, resultiert ebenfalls eine bathochrome Verschiebung von 420 bis 535 cm^{-1} . Ersatz des Elements P in Me-N=N-PMe_2 durch Arsen ist jedoch, anders als bei analogen Veränderungen innerhalb der IV. Hauptgruppe, von einer bathochromen Verschiebung um 890 cm^{-1} begleitet. Eine ähnlich große Verschiebung zu niedrigerer Energie tritt auch bei Änderung der Oxidationsstufe des Phosphors auf: Sie beträgt beim Übergang von Ph-N=N-PPh_2 zu Ph-N=N-P(=O)Ph_2 800 cm^{-1} (l.c.51).

Auftrittsenergien konnten wegen der Zersetzlichkeit ($^t\text{Bu-N=N-PPh}_2$ bzw. Me-N=N-AsMe_2) bzw. der Schwerflüchtigkeit (Ph-N=N-PPh_2) nicht von allen Verbindungen erhalten werden. Die Ionisierungsenergien selbst liegen in der Größenordnung von 7 bis 8 eV. Auch hier führt erwartungsgemäß der Übergang von Me-N=N-PMe_2 zu $^t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ zu einer Verringerung um 0,30 eV. Ersatz einer phosphorgebundenen Methyl- durch eine Phenylgruppe erhöht dagegen die Ionisierungsenergie um 0,28 eV. Aus der Ionisierungsenergie von 7,75 eV für Ph-N=N-AsMe_2 kann abgeleitet werden, daß der Austausch von Phosphor gegen Arsen die adiabatische Ionisierungsenergie um etwa 0,4 bis 0,5 eV erhöht, was wiederum im Gegensatz zu Befunden bei silyl- und germylsubstituierten Diimininen steht.

Abbildung 9: Photoelektronenspektrum von $t\text{Bu-N=N-PMe}_2$



Die Farbe der Phosphanyl- und arsanyl-organyldiimine ist wohl auf einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zurückzuführen. Während nun bei den Aminogruppen-substituierten Diimininen (Triazenen und Tetrazenen) das oberste mit Elektronen besetzte Molekülorbital hauptsächlich das Orbital des freien Aminoelctronenpaars darstellt (Extinktion der langwelligsten Übergänge der Triazene und Tetrazenen ca. $6000 \text{ l/Mol} \cdot \text{cm} !$), scheint bei den gruppenhomologen Phosphanyl- und Arsanyldiimininen das HOMO eher ein Orbital der "freien" Azoelektronen (n_+) zu sein. Die zweite Bande im PE-Spektrum des $t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ (vgl. Abb. 9) bei 8,90 eV repräsentiert dann wohl das höhergelegene der beiden aus einer Kombination der Stickstoff- π -Elektronen mit dem freien Elektronenpaar des Phosphors hervorgehenden Molekülorbitale:

3.2.3. Thermolyse der Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiimine

Folgende Tabelle gibt einen kurzen Überblick über die Thermolysetemperaturen einiger Phosphanyl- und arsanyl-organyldiimine:

R-N=N-ER' ₂		Thermolyse		R-N=N-ER' ₂		Thermolyse-	
R	ER' ₂	temper.	zeit ^{a)}	R	ER' ₂	temper.	zeit ^{a)}
^t Bu	PPh ₂	0°C	24 h	^t Bu	PMe ₂	84°C	70 min
Ph	PPh ₂	70°C	2-3 h	Ph	AsMe ₂	-10°C	4-5 h
Me	PPh ₂	50-60°C	2-3 h	Me	AsMe ₂	-50°C	1-2 h

a) für Umsatz > 90%

Allgemein sind also die Phosphanyl-organyldiimine wesentlich thermostabiler als Arsanyl-organyldiimine.

Läßt man eine Lösung von Me-N=N-PPh₂ in Pentan mehrere Tage bei RT stehen (Versuch 78), scheiden sich farblose Kristalle aus, und die Lösung entfärbt sich. Die Kristalle erweisen sich als reines Umlagerungsprodukt CH₂=N-NH(PPh₂) (vgl. Thermolyse von Me-N=N-SiMe₃, Kap. 2.2.):



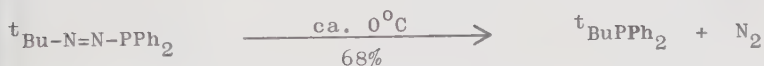
Erhitzt man dagegen Me-N=N-PPh₂ in CH₂Cl₂ auf 80°C, bilden sich neben dem Umlagerungsprodukt noch 40,9% MePPh₂ und N₂:



Eine Stickstoffeliminierung spielt auch die Hauptrolle beim Zerfall des Ph-N=N-PPh₂ (80-100°C in CH₂Cl₂; Versuch 75):

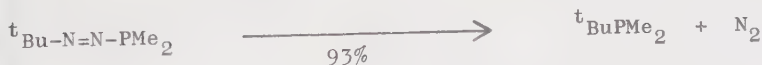


Eine ähnliche Reaktion liefert das Hauptprodukt des Zerfalls von $^t\text{Bu-N=N-PPh}_2$ (Versuch 72):



Insgesamt werden jedoch 97,9% Stickstoff erhalten, und es bilden sich noch 16,2% $\text{Me}_2\text{C=CH}_2$ und ca. 30% einer P-haltigen Verbindung (evt. Ph_2PPPh_2). Die Reaktion verläuft nach erster Ordnung mit Halbwertszeiten von 4,8 bzw. 35,0 min bei 32°C bzw. $24,5^\circ\text{C}$ (vgl. Abbildung 10).

Praktisch vollständig im obigen Sinne verläuft die Thermolyse von $^t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ (Versuch 74):



Auch hier wurde erste Zerfallsordnung mit Halbwertszeiten von 39,2 bzw. 13,8 bzw. 3,25 min bei 74°C bzw. 84°C bzw. 94°C (vgl. Abbildung 11) gefunden. Daraus ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $E_a = 32.0$ [kcal/Mol], ein Arrheniusfaktor von $A = 3.74 \cdot 10^{16} [\text{sec}^{-1}]$ und eine Aktivierungsentropie von $\Delta S^* = 14.9$ [eu] ($T = 84^\circ\text{C}$) (vgl. Abbildung 12).

ABBILDUNG 10: Kinetik der Thermolyse von $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{PPh}_2$

$\log \frac{C_0}{C_t}$

Lsm. = CH_2Cl_2

$T = 32^\circ\text{C}$

Halbwertszeit 4,8 min

$k_1 = 2,40 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$

$T = 24,5^\circ\text{C}$

Halbwertszeit 35,0 min

$k_1 = 3,30 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

Zeit (min)

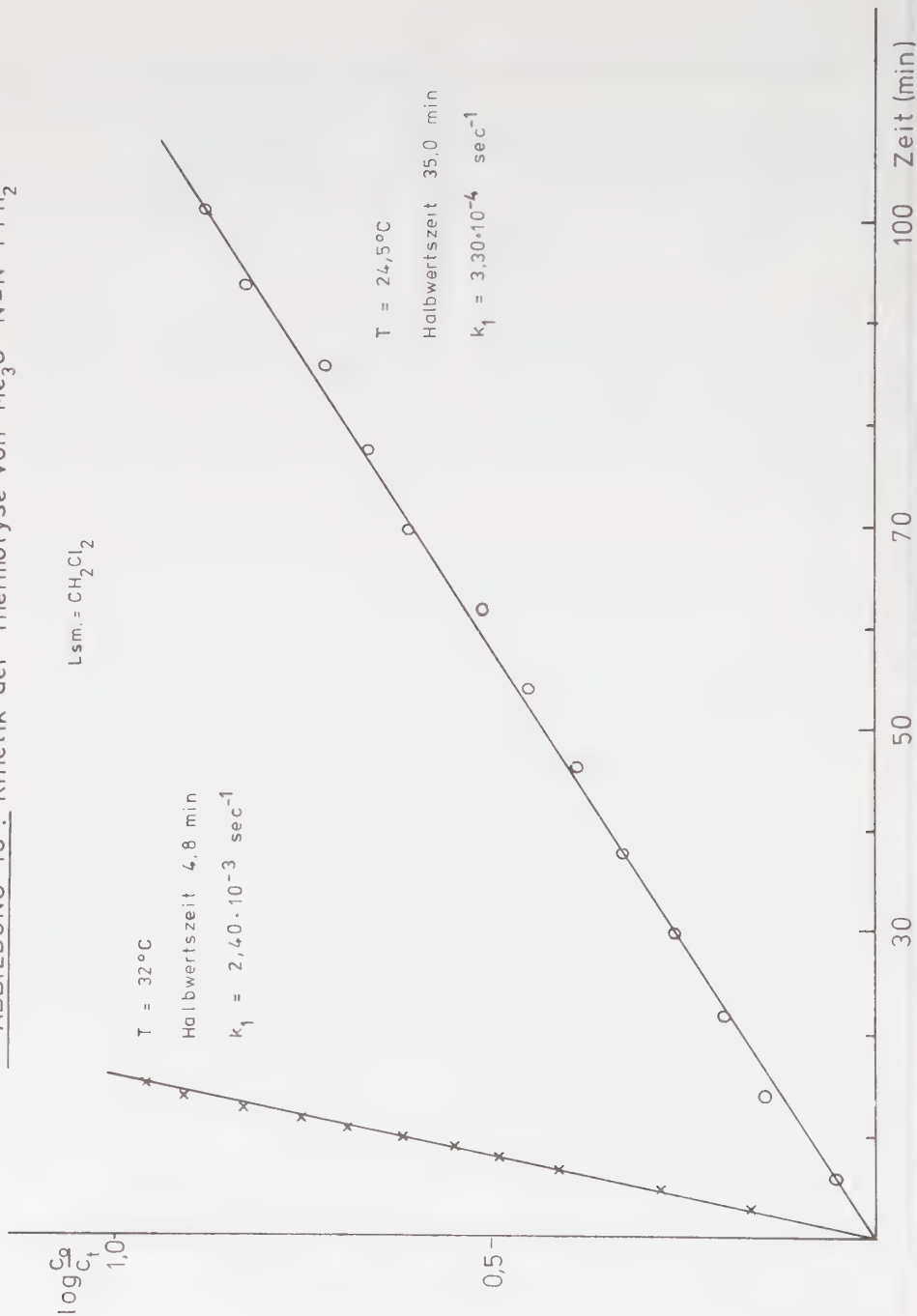


ABBILDUNG 11: Kinetik der Thermolyse von $\text{Me}_3\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{PMe}_2$



(A) : $T = 74^\circ\text{C}$, Halbwertszeit	39,2 min,	$k = 2,95 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$
(B) : $T = 84^\circ\text{C}$, Halbwertszeit	13,8 min,	$k = 8,33 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$
(C) : $T = 94^\circ\text{C}$, Halbwertszeit	3,25 min,	$k = 3,56 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$

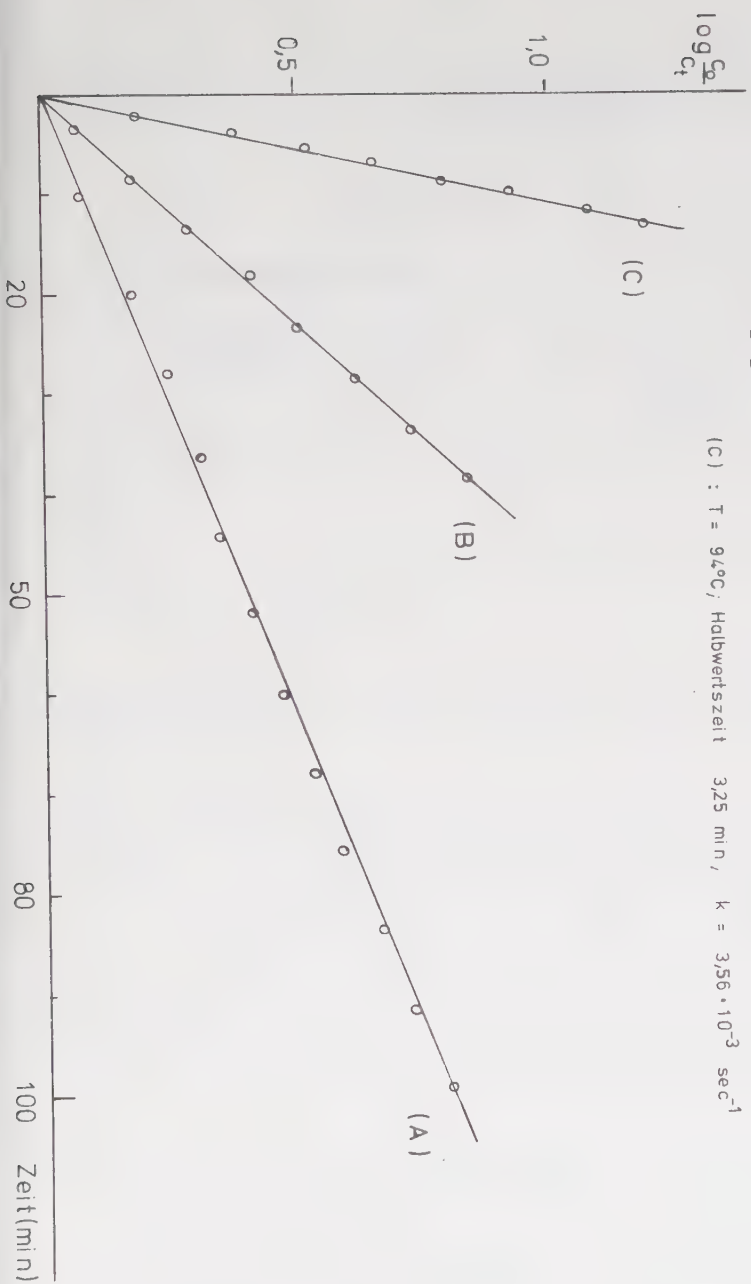
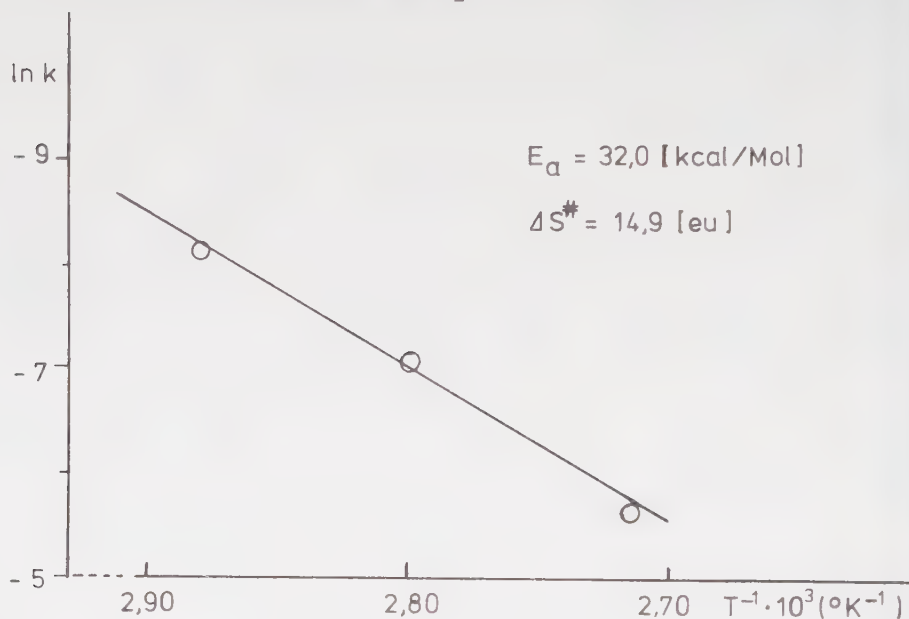


Abbildung 12: Aktivierungsparameter des thermischen Zerfalls von ${}^t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ -



Die Arsanyl-organyldiimine sind demgegenüber wesentlich temperaturempfindlicher. ${}^t\text{Bu-N=N-AsMe}_2$ konnte nicht mehr in Substanz gefaßt werden. Beim Umsatz von ${}^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ mit Me_2AsCl wurden als Reaktionsprodukte neben 100% Me_3SiCl nur ${}^t\text{BuAsMe}_2$ und Stickstoff in quantitativer Ausbeute gefunden, wobei die beiden letztgenannten Produkte wohl auf den Zerfall des intermediär gebildeten ${}^t\text{Bu-N=N-AsMe}_2$ zurückzuführen sind (Versuch 82):

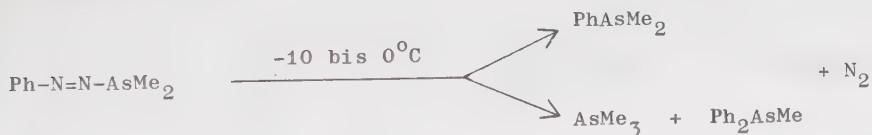


Auch Me-N=N-AsMe_2 zersetzt sich bereits langsam bei -78°C und konnte so nicht in Reinsubstanz erhalten werden. Die einzigen

Zerfallsprodukte sind ebenfalls Stickstoff und Me_3As (Versuch 81):



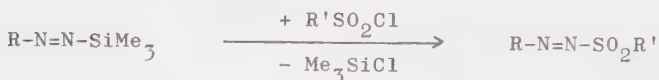
Wesentlich stabiler ist demgegenüber Ph-N=N-AsMe_2 . Es läßt sich bei ca. -30°C isolieren (Versuch 80), da es erst bei Temperaturen um -15°C merklich zu zerfallen beginnt. Neben 54,8 bis 61,4% PhAsMe_2 werden hier jedoch 30,7 bis 33,1% Me_3As und 7,9 bis 12,1% Ph_2AsMe gebildet. Der Verbindungsstickstoff entweicht vollständig.



3.3. Zur Darstellung von Sulfonyl-diiminen

3.3.1. Umsatz der silylierten Organyldiimine mit RSO_2Cl ($\text{R} = \text{Me}, \text{p-Tol}$)

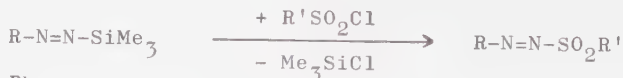
Organyl-sulfonyldiimine $\text{R-N=N-SO}_2\text{R}'$ sind bislang nur mit organischen Resten R bekannt, die eine Diazoniumgruppe zu stabilisieren vermögen. Die Reaktion von silylierten Organyl-diiminen mit Organylsulfonylhalogeniden sollte nun eine Möglichkeit bieten, auch Organylsulfonyldiimine mit aliphatischen Resten R ($\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) zu erhalten:



Bei Durchführung der Umsetzungen (Versuche 85-88) traten jedoch außergewöhnliche Reaktivitätsunterschiede auf. Ph-N=N-SiMe_3 und Me-N=N-SiMe_3 reagieren mit TosCl erst bei Temperaturen um 70 bis 80°C (mit MeSO_2Cl jeweils bei um etwa 30°C niedrigerer Temperatur), ${}^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ jedoch schon bei Raumtemperatur. Dabei wurde im Falle des ${}^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ Bildung von ${}^t\text{BuCl}$, $\text{R'SO}_2\text{SiMe}_3$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{p-Tol}$) und N_2 in quantitativer Ausbeute beobachtet:



Beim Phenyl- und Methyl-trimethylsilyl-diimin spielt diese Reaktionsweise nur eine untergeordnete Rolle: Sie läuft nur zu 15% bis 20% ab. Die Hauptreaktion stellt hier die Substitution der Me_3Si -Gruppe dar:

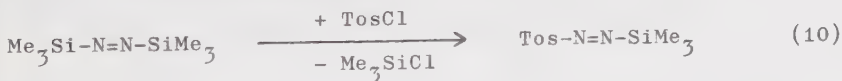


$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph};$

Die so gebildeten Organylsulfonyldiimine thermolysieren jedoch unter den erforderlichen Reaktionsbedingungen bereits vollständig (vgl. Thermolyse von $\text{Ph-N=N-SO}_2\text{Ph}^{54}$) und $\text{Ph-N=N-SO}_2\text{Me}^{55}$). Diese Reaktionen verlaufen sehr unübersichtlich. Möglicherweise greift auch gebildetes Me_3SiCl im Zuge des Thermolysgeschehens ein, was zur Bildung größerer Mengen $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ Anlaß gibt.

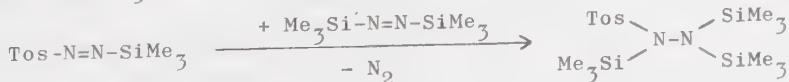
3.3.2. Reaktion von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Tosylchlorid

Da sich silylierte Organyldiimine beim Umsatz mit $\text{R'SO}_2\text{Cl}$ als sehr reaktionsträge erwiesen bzw. nur die Zerfallsprodukte des nach Substitution der Organylgruppe wohl intermediär gebildeten Tos-N=N-SiMe_3 erhalten wurden, hofften wir, letztgenannte Verbindung gemäß



unter schonenderen Bedingungen synthetisieren zu können.

Die Reaktion zwischen $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ und TosCl setzte dann auch tatsächlich bei ca. -20°C ein (Versuch 89). Allerdings verbrauchte dabei ein Mol TosCl zwei Mole des Azosilans und als Produkte bildeten sich je ein Mol Stickstoff, Me_3SiCl und Tosyltris(trimethylsilyl)-hydrazin. Reaktion (10) stellt also ersichtlicherweise den ersten Schritt im Reaktionsgeschehen dar. Das entstehende Tos-N=N-SiMe_3 reagiert aber sofort mit dem $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ weiter:



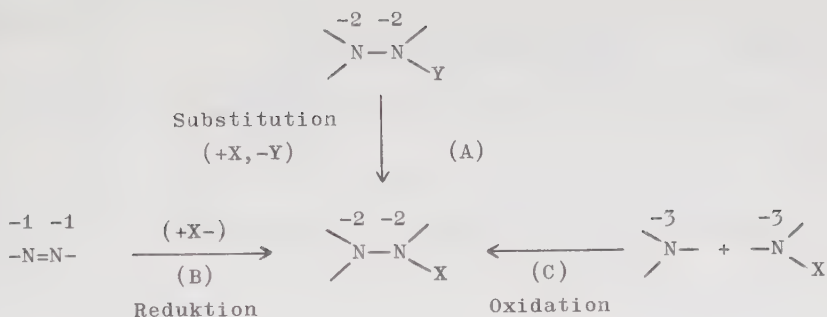
4. Darstellung einiger silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine

4.1. Allgemeiner Überblick

Im Zusammenhang mit der Darstellung bzw. der Thermolyse silylierter, germylierter und stannylierter Organyldiimine wurden eine Reihe silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine des Typs $R-N_2H_n(ER'_3)_{3-n}$ (R = Organylrest, E = Si, Ge, Sn; R' = Me, OMe) benötigt bzw. fielen eine Reihe silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine $R-N_2H_n(ER'_3)_{3-n}$ sowie auch $R_2N_2H_n(ER'_3)_{2-n}$ (R = Organylrest sowie $1/2 CH_2$ bzw. COOR) an. Ihre nachfolgend näher beschriebene Darstellung zum Zwecke der weiteren Umwandlung in Diimine bzw. zum Zwecke eines konstitutionsklärenden Verbindungsvergleichs mit thermolytisch aus silylierten, germylierten und stannylierten Organyldiimin gebildeten Hydrazinen war deshalb notwendig.

Die Synthese substituierter Hydrazine kann ganz allgemein ausgehend von geeignet substituierten Hydrazinen durch Ligandensubstitution (A) (kein Oxidationsstufenwechsel des Stickstoffs), ausgehend von Azoverbindungen (B) durch Reduktion (Abnahme der Oxidationsstufe des Stickstoffs um eine Einheit) sowie ausgehend von Aminen (C) durch Oxidation (Zunahme der Oxidationsstufe des Stickstoffs um eine Einheit) erfolgen:

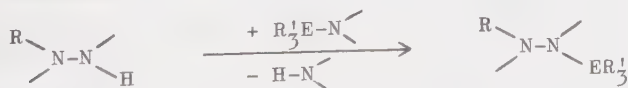
Zur Darstellung der oben erwähnten silylierten, germylierten und stannylierten Organylhydrazine des Typs $R-N_2H_n(ER'_3)_{3-n}$ und $R_2N_2H_n(ER'_3)_{2-n}$ wurden im einzelnen folgende Methoden angewendet:



Syntheseweg A: Die Darstellung silylierter, germylierter und stannylierter organisch oder anorganisch substituierter Hydrazine $\text{R-N}_2\text{H}_n(\text{ER}'_3)_{3-n}$ kann im Prinzip durch Einführung von Silyl-, Germyl- und Stannylgruppen in organisch bzw. anorganisch substituierte Hydrazine oder durch Einführung der organisch bzw. anorganischen Reste in Silyl-, Germyl- und Stannylhydrazine erfolgen. Für die ER'_3 - bzw. für die R-Gruppeneinführung stehen verschiedene Silylierungs-, Germylierungs-, Stannylierungs- bzw. R-ylierungsmittel zur Verfügung:

- 1) Silyl-, Germyl- und Stannyl-stickstoffverbindungen des Typs $\text{R}'_3\text{E-N}<$ als ER'_3 -ylierungsmittel für Hydrazine:

Verfahren A1:



ER'_3 -Überträger sind die Amine $\text{Me}_3\text{Si-NMe}_2$, $\text{Me}_3\text{Ge-NMe}_2$ bzw. $\text{Me}_3\text{Sn-NEt}_2$ sowie das Amid $\text{Me-CON}(\text{SiMe}_3)_2$. Aber auch silylierte, germylierte und stannylierte Hydrazine wirken als ER'_3 -Überträger. Silylierte, germylierte und stannylierte Hydrazine neigen deshalb

häufig zu Dismutierungsreaktionen, z.B:



2) Silylhalogenide (bevorzugt Chloride) als Silylierungsmittel für Hydrazine in Gegenwart von Basen:

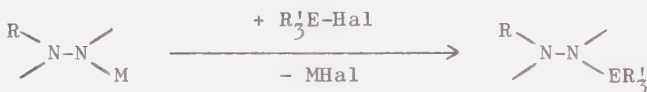
Verfahren A2:



Als Basen verwendet man Triorganylamine (z.B. NEt_3) oder auch das zu silylierende Hydrazin selbst. Das Verfahren läßt sich nicht auf die Darstellung von Germyl- und Stannylhydrazinen übertragen, da bei der Einwirkung von $\text{R}'_3\text{E-Hal}$ ($\text{E} = \text{Ge, Sn}$) auf Hydrazine Lewis-Säure-Base-Addukte entstehen, die nicht in Germyl- und Stannylhydrazine spaltbar sind.

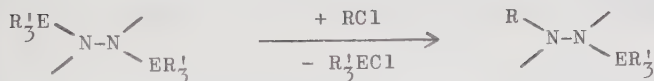
3) Silyl-, Germyl- und Stannylhalogenide (bevorzugt Chloride) als ER'_3 -ylierungsmittel für Alkalimetallhydrazide:

Verfahren A3:



4) Chloride RCl ($\text{R} = \text{anorganischer, organischer Rest}$) als R -Überträger für silylierte-, germylierte- bzw. stannylierte Hydrazine:

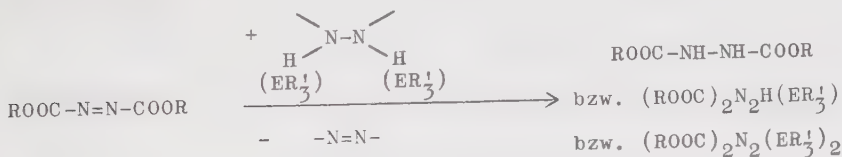
Verfahren A4:



Syntheseweg B: Für die Reduktion von Azoverbindungen wurden verschiedene Reduktionsmittel verwendet, und zwar:

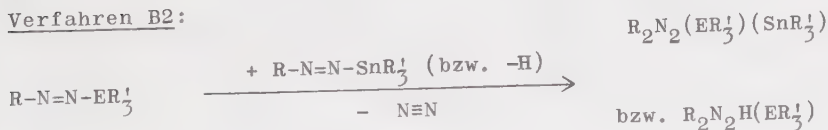
- 1) Hydrazine (Reduktion von Azodicarbonsäureester):

Verfahren B1:



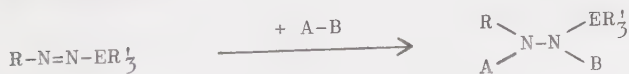
- 2) Stannylierte bzw. unsubstituierte Organyldiimine:

Verfahren B2:



- 3) Lithium- bzw. Bororganyle, z.B. LiMe, LiPh, BMe₃:

Verfahren B3:



(A = Li, Me₂B; B = Me, Ph)

4) Die zu reduzierende Azoverbindung selbst (basenkatalysierte Hydrazonbildung):

Verfahren B4:



Syntheseweg C: Die N-N-verknüpfende Oxidation von Aminen wurde nicht zur Darstellung substituierter Organylhidrazine, wohl aber zur Darstellung von tert.-Butylhydrazin gemäß



genutzt.

4.2. Darstellung und Konstitution einiger silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine

4.2.1. Silylierte, germylierte und stannylierte Methylhydrazine

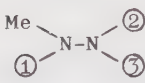
In Tabelle 12 sind Darstellungsdaten und physikalische Eigenschaften silylierter, germylierter und stannylierter Methylhydrazine zusammengefaßt.

Die Frage nach der Konstitution des Mono(trimethylsilyl)-methylhydrazins wurde nach gaschromatographischer Isolierung der reinen Verbindung gelöst. Sie erwies sich auf Grund IR-spektroskopischer Untersuchungen als $\text{Me-NH-NH}(\text{SiMe}_3)^{56}$. Beim einfach trimethylgermylierten Methylhydrazin, welches durch sein ausgeprägtes Dismutierungsbestreben jede Untersuchung außergewöhnlich erschwert, sind die Befunde zweideutig. Einerseits zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nur ein Protonensignal für die NH-Protonen ($\rightarrow \text{Me-N}(\text{GeMe}_3)\text{-NH}_2$), andererseits spricht die Reaktion mit Azoester (vgl. 1.2.1.) und die Tatsache, daß bei der Zweitgermylierung 55% des Isomeren $\text{Me-NH-N}(\text{GeMe}_3)_2$ entstehen, für die Konstitution $\text{Me-NH-NH}(\text{GeMe}_3)$.

Bei den zweifach silylierten, germylierten und stannylierten Methylhydrazinen ergibt sich die Konstitution in einfacher Weise aus den ^1H -NMR-Spektren. Hydrazine des Typs $\text{Me-N}(\text{EMe}_3)\text{-NH}(\text{EMe}_3)$ zeigen jeweils zwei Signale für die EMe_3 -Gruppe im Verhältnis 1:1, Hydrazine des Typs $\text{Me-NH-N}(\text{EMe}_3)_2$ dagegen nur ein Protonensignal für EMe_3 .

Die Konstitution der Hydrazine $\text{Me-N}(\text{SiMe}_3)\text{-N}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ und $\text{Me-N}(\text{SnMe}_3)\text{-N}(\text{SnMe}_3)(\text{SiMe}_3)$ folgt ebenfalls aus dem Auftreten von zwei Protonensignalen für die SiMe_3 - bzw. die SnMe_3 -Gruppe.

Tabelle 12: Silylierte, germylierte und stannylierte Methylhydrazine

			Ver- fahren	Reaktanden	Aus- beuten
①	②	③			
H	SiMe ₃	H	A1	MeN ₂ H ₃ /Me ₂ NSiMe ₃	50%
			A1	" /BSAA ^{a)}	80%
			A2	" /Me ₃ SiCl	60%
SiMe ₃	H	H	noch nicht dargestellt		-
H	GeMe ₃	H	A1	MeN ₂ H ₃ /Me ₂ NGeMe ₃	90%
GeMe ₃	H	H	noch nicht dargestellt		-
H	SnMe ₃	H	noch nicht dargestellt		-
SnMe ₃	H	H	noch nicht dargestellt		-
Me ₃ Si	SiMe ₃	H	A1	MeN ₂ H ₃ /2 Me ₂ NSiMe ₃	95%
			A2	MeN ₂ H ₃ /2 Me ₃ SiCl	90%
			A3	MeN ₂ HLi ₂ /2 Me ₃ SiCl ^{b)}	45%
H	SiMe ₃	SiMe ₃	A3	MeN ₂ HLi ₂ /2 Me ₃ SiCl ^{b)}	55%
GeMe ₃	GeMe ₃	H	A1	MeN ₂ H ₃ /2 Me ₂ NGeMe ₃ ^{c)}	45%
			A3, A1	MeN ₂ H ₂ Li/Me ₃ GeBr ^{c)}	45%
H	GeMe ₃	GeMe ₃	A1	MeN ₂ H ₃ /2 Me ₂ NGeMe ₃ ^{c)}	55%
			A3, A1	MeN ₂ H ₂ Li/Me ₃ GeBr ^{c)}	55%
SnMe ₃	SnMe ₃	H	noch nicht dargestellt		-
H	SnMe ₃	SnMe ₃	A1	MeN ₂ H ₃ /2 Et ₂ NSnMe ₃	80%
SiMe ₃	SiMe ₃	SiMe ₃	A3	MeN ₂ Li(SiMe ₃) ₂ /Me ₃ SiCl	20%
GeMe ₃	GeMe ₃	GeMe ₃	A3	MeN ₂ Li(GeMe ₃) ₂ /Me ₃ GeBr	15%
SnMe ₃	SnMe ₃	SnMe ₃	A1	MeN ₂ H ₃ /3 Et ₂ NSnMe ₃	70%
SiMe ₃	SiMe ₃	SnMe ₃	A3	MeN ₂ Li(SiMe ₃) ₂ /Me ₃ SnCl	70%
SnMe ₃	SnMe ₃	SiMe ₃	A3	MeN ₂ Li ₂ (SiMe ₃)/2 Me ₃ SnCl	40%

a) BSAA = Bis(trimethylsilyl)-acetamid

b) entsteht zusammen mit dem jeweiligen Isomeren

c) die Isomeren nicht voneinander zu trennen

Darstellung und physikalische Eigenschaften

Sdp.		¹ H-NMR-Spektren (Hz, i-TMS) ^{f)}				Versuchs-Nr.
°C/Torr		(Singulett)				Literatur
	Me	1	2	3	Lsm.	
96/720	-152		0.3		Et ₂ O	3
						7
						1
-	-		-		-	-
d)	-153	-170	-13.9	-170	CH ₂ Cl ₂	4
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
73/40	-153	-2.4	-0.3	-	CH ₂ Cl ₂	3
						1.c.56
						1.c.56
78/40	-151/-145 ^{e)}	-	-4.2	-4.2	Cycl.-Hex.	1.c.56
45-52/0.1	-150.5	-12.8	-10.5	-	CH ₂ Cl ₂	5
						1.c.57
45-52/0.1	-145/-139 ^{e)}	-	-15.1	-15.1	CH ₂ Cl ₂	5
						1.c.57
-	-	-	-	-	-	-
45-50/0.01	-150/-144 ^{e)}	-	-10.3	-10.3	CH ₂ Cl ₂	12
37/0.05	-160	-4.8	-7.2	-7.2	Cycl.-Hex.	1.c.56
-	-158.4	-12.0	-13.2	-13.2	CDCl ₃	1.c.57
98-100/0.01	-170	-10.0	-9.3	-9.3	CH ₂ Cl ₂	13
60/0.01	-157.5	-3.6	-3.1	-14.0	CCl ₄	1.c.5
80/0.01	-168.4	-11.5	-13.3	-7.5	Benzol	1.c.5

d) dismutiert bei T -30°C

e) Dublett ca. 2:1

f) gemessen bei 60 MHz

4.2.2. Sonstige silylierte, germylierte und stannylerte Organylhidrazine

Tabelle 13: Zur Darstellung

				Ver- fahren	Reaktanden	Aus- beuten bzw. Lit.	Versuch
④	①	②	③				
PhCH ₂	H	Me ₃ Si	H	A1	RN ₂ H ₃ /Me ₂ NSiMe ₃	55%	3
				A2	RN ₂ H ₃ /Me ₃ SiCl	50%	1
Me ₃ Si	Me ₃ Si		H	A1	RN ₂ H ₃ /2 BSAA ^{a)}	95%	9
				A3	Si ₂ N ₂ HLi/PhCH ₂ Cl ^{a)}	67%	8
H	Me ₃ Si		Me ₃ Si	A3	Si ₂ N ₂ HLi/PhCH ₂ Cl ^{a, b)}	33%	8
Me ₃ Si	Me ₃ Si		Me ₃ Si	A3	RN ₂ Si ₂ Li/Me ₃ SiCl ^{a)}	25%	11
Me ₃ Si	PhCH ₂		Me ₃ Si	(B2)	PhCH ₂ N=NSiMe ₃ ; 90°C	33%	43
PhCH ₂	Me ₃ Si		Me ₃ Si	(B2)	PhCH ₂ N=NSiMe ₃ ; 90°C	8%	43
Me ₃ C	H	(MeO) ₃ Si	H	A2	RN ₂ H ₃ /(MeO) ₃ SiCl	95%	2
H	H	Me ₃ Ge	H	A1	RN ₂ H ₃ /Me ₂ NGeMe ₃	90%	3
Ph ₃ C	H	Me ₃ Si	H	A1	RN ₂ H ₃ /BSAA ^{a)}	70%	7
Ph	H	(MeO) ₃ Si	H	A2	RN ₂ H ₃ /(MeO) ₃ SiCl	95%	2
	Me ₃ Si	Me	Me ₃ Si	B3, A3	PhN ₂ SiMe ₃ /LiMe/Me ₃ SiCl	45%	57
H	H	Ph	Me ₃ Si	B ₂	PhN ₂ SiMe ₃ /MeOH	15%	62
	Me ₃ Si	Ph	Me ₃ Si	B3, A3	PhN ₂ SiMe ₃ /LiPh/Me ₃ SiCl	60%	56
			Me ₃ Si	B3, A3	Ph ₂ N ₂ /Li/Me ₃ SiCl	80%	1.c.70
	Me ₃ Sn	Ph	Me ₃ Sn	A3	Ph ₂ N ₂ Li ₂ /2 Me ₃ SnCl	-	1.c. 5
Me ₃ Si	Me ₃ Si	Ph	Me ₃ Sn	B2	PhN ₂ SiMe ₃ /Me ₃ SnCl	90%	47

a) BSAA = Bis(trimethylsilyl)acetamid; Si₂N₂HLi = (Me₃Si)₂N₂HLi

b) konnte nicht von PhCH₂-N(SiMe₃)-NH(SiMe₃) getrennt werden.

Tabelle 14: Siede- bzw. Schmelzpunkte und ^1H -NMR-Spektren (60 MHz)



^1H -NMR-Spektren (Lsm. = CCl_4)
(Hz; δ -TMS; M = Multiplett)

Sdp.
(Fp.)

	①	②	③	④	①	②	③	°C/Torr
PhCH ₂	H	Me ₃ Si	H	-224	-	+0	-	50-56/0.01
	Me ₃ Si	Me ₃ Si	H	-240	-5.2	+0	- ^{c)}	59-70/0.01
	H	Me ₃ Si	Me ₃ Si	-229	-	-10.5	-10.5 ^{c)}	59-70/0.01
	Me ₃ Si	Me ₃ Si	Me ₃ Si	-241	-8.4	-5.4	-5.4 ^{c)}	80-85/0.01
	PhCH ₂	PhCH ₂	Me ₃ Si	-240	-6.7	-240	-6.7	125-130/0.01
	PhCH ₂	Me ₃ Si	Me ₃ Si	-244.5 ^{b)}	-244.5 ^{b)}	+5.4	+5.4	62-65(Fp.)
Me ₃ C	H	(MeO) ₃ Si	H	-63	-156 ^{a)}	-212.5	-164 ^{a)}	50-52/1
	H	Me ₃ Ge	H	-60	-160 ^{a)}	-13.4	-134 ^{a)}	41/2
Ph ₃ C	H	Me ₃ Si	H	M	-133 ^{a)}	-0.7	-124 ^{a, d)}	98-101(Fp.)
Ph	H	(MeO) ₃ Si	H	M	-303	-211.5	-197	75-80/0.01
	Me ₃ Si	Me	Me ₃ Si	M	-20.9	-165	-6.0	80-85/0.01
	H	Ph	Me ₃ Si	M	-321	M	-20.4	-
	Me ₃ Si	Ph	Me ₃ Si	M	-18.5	M	-18.5	111-112(Fp.)
	Me ₃ Sn	Ph	Me ₃ Sn	M	-24.0	M	-24.0	155/0,01
	Me ₃ Si	Ph	Me ₃ Sn	M	-19.0	M	-22.5	-

a) Zuordnung nicht möglich b) Dublett, Aufspaltung 2.8 Hz c) Lsm. = Pentan d) Lsm. = CH_2Cl_2

Die Konstitutionszuordnung im Falle des $\text{PhCH}_2\text{-NH-NH(SiMe}_3\text{)}$, das bislang nicht in Reinsubstanz erhältlich war, erfolgte einerseits in Analogie zur Konstitution von $\text{Me-NH-NH(SiMe}_3\text{)}$ ⁵⁶⁾, andererseits auf Grund seiner Reaktivität gegen Azodicarbonsäureester (vgl. 1.2.1.). Die zweifach trimethylsilylsubstituierten Benzylhydrazine sind leicht durch das Auftreten von zwei Protonensignalen für die SiMe_3 -Gruppe $[\text{PhCH}_2\text{-N(SiMe}_3\text{)-NH(SiMe}_3\text{)}]$ bzw. nur einem Signal $[\text{PhCH}_2\text{-NH-N(SiMe}_3\text{)}_2]$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterscheidbar.

Die bei den beiden Hydrazinen $(\text{PhCH}_2)_2(\text{SiMe}_3)_2\text{N}_2$ getroffene Zuordnung der Isomeren läßt sich durch folgende protonenresonanzspektroskopischen Befunde belegen:

Die chemische Verschiebung der Me_3Si -Protonen liegt im Falle von 1,1-Dimethyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazin deutlich bei höherem Feld als im Falle von 1,2-Dimethyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazin. Entsprechendes ist für 1,1- und 1,2-Dibenzyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazin zu erwarten:

R	$^1\text{H-NMR (SiCH}_3\text{); (Hz; i-TMS)}$	
	$\text{R}_2\text{N-N(SiMe}_3\text{)}_2$	$\text{RN(SiMe}_3\text{)-NR(SiMe}_3\text{)}$
$\text{Me}^{58)}$	- 0.6	- 7.8
PhCH_2	+ 3.6	- 6.5

Die Konstitution der Hydrazine $^t\text{Bu-NH-NH-Si(OMe)}_3$, $^t\text{Bu-NH-NH-GeMe}_3$, $\text{Ph}_3\text{C-NH-NH-SiMe}_3$ und $\text{Ph-NH-NH-Si(OMe)}_3$ ergibt sich aus dem Auftreten von zwei Signalen für die NH-Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Aus nachfolgenden Betrachtungen ergibt sich die Konstitution der aufgeführten Diphenylhydrazine. Die Protonen einer in Phenylhydrazin β -ständigen Me_3Si -Gruppe erscheinen bei ca. -1 bis -6 Hz, wohingegen sie bei einer α -ständigen Me_3Si -Gruppe um ca.

15 bis 18 Hz zu tieferem Feld verschoben sind⁵⁹⁾. Die Tieffeldverschiebung zweier in Phenylhydrazin β -ständiger Me_3Si -Gruppen beträgt demgegenüber nur 2 bis 3 Hz. Bei Betrachtung der chemischen Verschiebungen stellt sich somit die in Tabelle 14 getroffene Konstitutionszuordnung heraus.

4.2.3. Silylierte und stannylierte Hydrazone

In folgenden Tabellen seien zunächst Daten zur Darstellung und physikalische Eigenschaften einiger silylierter und stannylierter Hydrazone zusammengefaßt:

Tabelle 15: Zur Darstellung

$\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{CH}-\textcircled{3} \\ \diagup \\ \textcircled{2} \end{array}$			Ver- fahren	Reaktanden	Aus- beuten (bzw.l.c.)	Vers.-Nr.
①	②	③				
Me_3Si	H	H	B4	$\text{MeN}=\text{NSiMe}_3$, Thermolyse	90%	39
			B4	$\text{MeN}=\text{NSiMe}_3$ /Base	95%	37
Me_3Si	Me_3Si	H	B1	$\text{MeN}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)_2/(\text{EtOOC})_2\text{N}_2$	40%	25
			-	$(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}_2/\text{CH}_2\text{Br}_2$	60%	l.c.60
Me_3Si	Me_3Sn	H	B4,A1	$\text{MeN}=\text{NSiMe}_3/\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$	90%	49
Me_3Si	H	Ph	B4	$\text{PhCH}_2\text{NN}(\text{SiMe}_3)/\text{Base}$	95%	38
Me_3Si	Me_3Si	Ph	A3	$\text{PhCH}=\text{NN}(\text{SiMe}_3)\text{Li}/\text{Me}_3\text{SiCl}$	55%	14

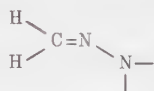
Tabelle 16: Siedepunkte und ^1H -NMR-Spektren (60 MHz)

$\begin{array}{c} \textcircled{1} \\ \diagdown \\ \text{N}=\text{N}=\text{CH}-\textcircled{3} \\ \diagup \\ \textcircled{2} \end{array}$			^1H -NMR-Spektren (Lsm. = CCl_4) (Hz; i-TMS; S = Singulett)				Sdp. °C/Torr
①	②	③	①	②	③	CH	
Me_3Si	H	H	-8.5(S)	-	-353/-383(DD) ^{a)}		109-111/720
Me_3Si	Me_3Si	H	-9.8(S)	-9.8(S)	-396/-419(DD) ^{a)}		70-72/10
Me_3Si	Me_3Si	H	-7.1(S)	-21.4(S)	-365/-395(DD) ^{a)}		60-63/2
Me_3Si	H	Ph	-12.5(S)	-326	-425 bis -456(M) ^{b)}		60-62/0.01
Me_3Si	Me_3Si	Ph	-14.4(S)	-14.4(S)	Mult.	-471	68-70/0.01

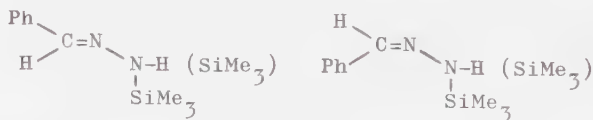
a) Nach $\int_A - \int_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)}$ wurden aus den Linien des Quartetts die Schwerpunkte des Dubletts von Dubletts (DD; AB-System) berechnet. Die Kopplungskonstante beträgt 12 bis 13 Hz. Die beiden Signale bei tieferem Feld sind im Falle von $\text{CH}_2=\text{N}-\text{NH}-\text{SiMe}_3$ noch mit $J = 1.3 \text{ Hz}$ aufgespalten.

b) Das Signal des CH-Protons liegt innerhalb des Phenylmultiplikts, macht sich aber an der Integration bemerkbar.

Die Konstitution der Verbindungen $\text{CH}_2=\text{N}-\text{NH}-\text{SiMe}_3$, $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ und $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ ergibt sich in einfacher Weise aus ihren ^1H -NMR-Spektren: Sie liefern ein Quartett-Signal für die CH_2 -Protonen, was nur mit der Konstitution



vereinbar ist. Im Falle von $\text{PhCH}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ erscheint das Signal des Methylengruppenprotons bei sehr tiefem Feld als sichtbares Singulett, wohingegen es bei $\text{PhCH}=\text{N}-\text{NH}-\text{SiMe}_3$ im Phenylmultiplikts untergeht, sich aber über das Flächenverhältnis von Phenylmultiplikts und Me_3Si -Singulett bemerkbar macht. Beide Verbindungen haben mithin die Konstitution $\text{PhCH}=\text{N}-\text{N} <$; es liegt jedoch nur eines von zwei möglichen Konfigurationsisomeren vor.



Verbindungen des Typs $\text{CH}_2=\text{N}-\text{NH}-\text{R}$ neigen zur Di- bis Polymerisation und zwar in zunehmendem Maße mit abnehmendem Raumbedarf von R ($\text{Et} < \text{Me} < \text{H}$)⁶¹). Erst bei sehr raumerfüllenden Resten wie z.B.

Me_3Si erhält man Monomere: $\text{CH}_2=\text{N}-\text{NH}-\text{SiMe}_3$ ist z.B. bis mindestens 200°C stabil.

4.2.4. Silylierte, germylierte und stannylierte Ketazine

Einige physikalische Daten von Verbindungen der Summenformel $(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{EMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) sind in folgenden Tabellen zusammengefaßt:

Tabelle 17: Siede-(Schmelz)punkte, IR-Spektren (Auszug) und Koaleszenztemperaturen

$(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{EMe}_3)_2$ EMe_3	Sdp. (Fp.) $^\circ\text{C}/\text{Torr}$	IR-Schwingungen ($1600-1750\text{ cm}^{-1}$)	Koaleszenztemp. aller EMe_3 -Signale
SiMe_3	70-75/0.01	1727.5sst, 1695st	51°C
GeMe_3	85-90/0.01	1710sst, 1682st	79°C
SnMe_3	111-115(Fp.)	1670sst, 1690st	$67,5-70^\circ\text{C}$

Tabelle 18: ^1H -NMR-Spektren (Lsm. = o-Dichlorbenzol, Hz, i-TMS)

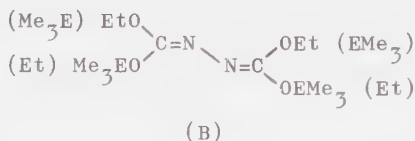
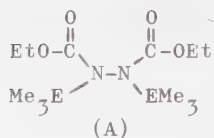
$(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{EMe}_3)_2$ EMe_3	CH_3	CH_2	^1H -NMR-Spektren EMe_3 (Singulets)
SiMe_3	3 Tripl. -69 $J = 7\text{ Hz}$	3 Quart. -249 $J = 7\text{ Hz}$	-21,3 / -17,5 / -15,4 25,0% 55,2% 19,8%
GeMe_3	2 Tripl. -68/-69 $J = 7\text{ Hz}$	2 Quart. -246/-248 $J = 7\text{ Hz}$	-32,4 / -29,2 / -27,0 22,6% 56,4% 21,0%
SnMe_3	Triplet -67 $J = 7\text{ Hz}$	Quartett -245 $J = 7\text{ Hz}$	-28,4 / -25,5 / -23,4 15% 67,5% 17,5%

Die Verbindungen fielen bei der "Dehydrierung" silylierter, germylierter und stannylierter Organylhydrazine mit $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$ (Verfahren B1) an (vgl. Kap.1; Versuche 30-33,6; vgl. l.c.13,71).

Die ^1H -NMR-Spektren der silylierten, germylierten bzw. stannylierten Hydrazodicarbonsäureester $(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{EMe}_3)_2$ zeigen in Lösungsmitteln wie CCl_4 , CH_2Cl_2 , Pentan jeweils nur ein Protonensignal für die Me_3E -Gruppen sowie mehrere schlecht aufgelöste Tripletts bzw. Quartetts für die Et-Gruppen. Werden die Verbindungen jedoch in aromatischen Lösungsmitteln wie Benzol, o-Dichlorbenzol vermessen, erhält man im Me_3E -Bereich drei Protonensignale (vgl. Tabelle 18). Bei Temperaturerhöhung tritt Koaleszenz der Signale in der Weise ein, daß zuerst das Signal bei höchstem Feld mit dem Hauptsignal zusammenfällt. Steigerung der Temperatur um ca. weitere 10°C führt dann zur Koaleszenz aller Signale. Die Lage des Hauptsignals verändert sich dabei nicht merklich.

Des weiteren zeigen die IR-Spektren der Verbindungen im Doppelbindungsbereich ($1500\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$) je ein starkes und ein sehr starkes Signal (vgl. Tab. 17).

Für die Verbindungen sind folgende Strukturmöglichkeiten denkbar:



Um zu entscheiden, welche der beiden Formen wahrscheinlicher ist, seien zunächst allgemeine Betrachtungen durchgeführt, dann experimentelle Befunde diskutiert.

Die beiden möglichen Isomeren lassen sich formal als Amid-(A) bzw. als Imid (B) klassifizieren. Unter Wanderung der ER_3 -Gruppen (ER_3 -Tautomerie) gehen beide Formen vollständig inein-

ander über. Das Isomerenproblem reduziert sich mithin auf die Frage: In welcher Weise hängt die Lage folgenden Gleichgewichts von den Liganden X (in unserem Falle = OEt) sowie Y [in unserem Falle = $-N(COOR)(EMe_3)$] ab:



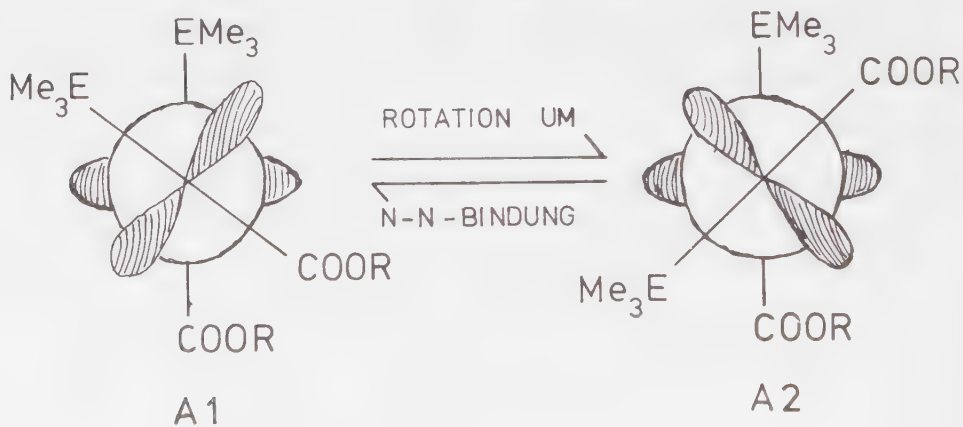
Aus einer Reihe von Untersuchungen⁽⁶²⁾ folgt nun, daß je elektro-nenziehender Y ist, desto stärker die Imid-Form bevorzugt ist. So liegt z.B. $\text{Me-C(=O)NMe(SiMe}_3\text{)}$ nur in der Amid-Form vor, $\text{Me-C(=O)NPh(SiMe}_3\text{)}$ dagegen bildet bereits eine Mischung der Tautomeren⁽⁶³⁾ und $\text{Me-C(=O)N(SiMe}_3\text{)}_2$ ist nur als Imid bekannt. In unserem Falle (Y = Stickstoff) sollte mithin die Imid-Form bevorzugt sein.

Während die Wirkung von Y auf die Tautomerielage gut abschätzbar ist, erlauben bisherige Untersuchungen zum Einfluß des Restes X auf die Tautomerie noch keine Aufstellung allgemeiner Regeln⁽⁶²⁾, so daß von dieser Seite nichts über die mögliche Stabilität von (A) oder (B) ausgesagt werden kann.

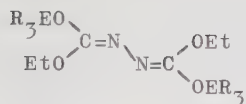
Was sagen nun $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren bezüglich der Verbindungskonstitution aus? Schwingungsspektroskopisch erwartet man sowohl im Falle (A) als auch (B) charakteristische und intensive Valenzschwingungsbanden für die $>\text{C=O}$ - bzw. die $>\text{C=N}$ - Gruppe. Dabei sollten die beiden Absorptionen für die zwei Doppelbindungen im Falle der Amid-Form bei etwa $1740\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ und etwa gleichen Wellenzahlen erscheinen (wegen der großen Entfernung der beiden

C=O-Gruppen ist keine wesentliche Schwingungskopplung zu erwarten), im Falle der Imid-Form bei etwa $1660\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ aber bei verschiedenen Wellenzahlen. Die gefundenen beiden Doppelbindungsbanden im Bereich von 1670 bis 1725 cm^{-1} sprechen mithin eher für die Imid-Form (B).

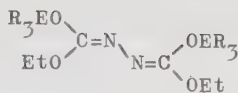
Das Protonenresonanzspektrum spricht für das Vorliegen von mindestens zwei Verbindungen $(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{EMe}_3)_2$. Im Falle der Amid-Form ist Literaturangaben zufolge⁶⁴⁾ mit planaren (sp^2 -hybridisierten) Stickstoffatomen zu rechnen, so daß unter Berücksichtigung sterischer und elektronischer Abstoßungseffekte folgende beiden, wohl durch eine hohe Aktivierungsschwelle getrennte, Verbindungskonformeren (neben Spiegelbild-Isomeren) möglich sind:



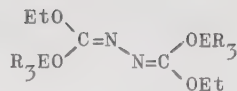
Dabei sollte sowohl A1 als auch A2 nur ein Protonensignal für die Me_3E -Gruppen aufweisen. Im Falle der Imid-Form (B) sind demgegenüber bei freier Rotationsmöglichkeit um die N-N-Bindung und gehinderter Rotation um die C=N-Bindung insgesamt drei Konfigurationsisomere denkbar:



B 1



B 2



B 3

Dabei sollten die Isomeren B1 und B2 jeweils ein, das Isomere B3 zwei Protonensignale für die R_3E -Gruppen liefern. Da drei bei höheren Temperaturen koaleszierende Protonensignale gefunden werden, ist das Vorliegen der Imid-Form (möglich insgesamt vier Signale) dem Vorliegen der Amid-Form (möglich insgesamt zwei Signale) vorzuziehen. Nicht auszuschließen ist natürlich das gleichzeitige Vorliegen von Amid- und Imid-Form.

4.2.5. Anorganisch substituierte Organyl-silyl-hydrazine

In folgenden Tabellen sind Darstellungsverfahren und physikalische Daten einiger Hydrazine $\text{XN}_2(\text{SiMe}_3)(\text{R})(\text{R}')$ ($\text{X} = \text{Me}_2\text{B}$, Tos; $\text{R}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{H}$) zusammengefaßt:

Tabelle 19: Darstellung, Schmelz- bzw. Siedepunkte und Ausbeuten

$\begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{3} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{4} \end{array}$				Darstellung	Aus- beute	Sdp. (Fp.) °C/Torr	Vers.- Nr.
①	②	③	④				
Me_2B	Me	Me_3Si	Me	$\text{MeN}_2\text{SiMe}_3/\text{BMe}_3$	90%	50-52/20	59
Me_2B	Ph	Me_3Si	Me	$\text{PhN}_2\text{SiMe}_3/\text{BMe}_3$	31%	40-55/0.01 ^{a)}	60
Me_2B	Me_3Si	Ph	Me	$\text{PhN}_2\text{SiMe}_3/\text{BMe}_3$	69%	55-60/0.01	60
Tos	Me	Me_3Si	H	$\text{MeN}_2\text{HSi}_2/\text{TosCl}$	95%	52-54(Fp.)	15

a) Nur im Gemisch mit $(\text{Me}_2\text{B})(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}-\text{N}(\text{Ph})(\text{Me})$ erhältlich

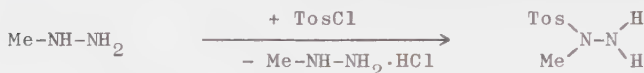
Tabelle 20: Kernresonanzspektren (^1H - und ^{11}B -NMR)

$\begin{array}{c} \textcircled{1} \quad \textcircled{3} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \textcircled{2} \quad \textcircled{4} \end{array}$				^1H -NMR-Spektrum ^{a)} (Lsm. = Benzol, Hz, i-TMS)				^{11}B -NMR (ppm, $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)
①	②	③	④	①	②	③	④	
Me_2B	Me	Me_3Si	Me	-30/-23 (D)	-165	-3,3	-152	-46,0
Me_2B	Ph	Me_3Si	Me	-13,9/-31,5 (D)	M	-4,1	-165	-47,9
Me_2B	Me_3Si	Ph	Me	-12,2/-24,7 (D)	-20,1	M	-175	-48,5
Tos	Me	Me_3Si	H	-118 ^{b)}	-155	-2,7	-	-

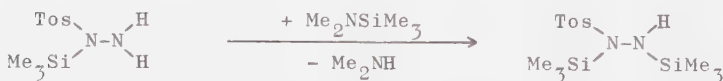
a) D = Dublett, M = Multipllett, sonst Singulett; 60 MHz

b) Methylsignal der Tosylgruppe, aromatische Protonen = AB-Quartett

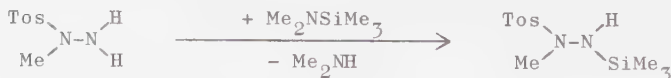
Die Herstellung eines trimethylsilylsubstituierten Methyl-tosylhydrazins bereitete größere Schwierigkeiten. Setzt man das gemäß



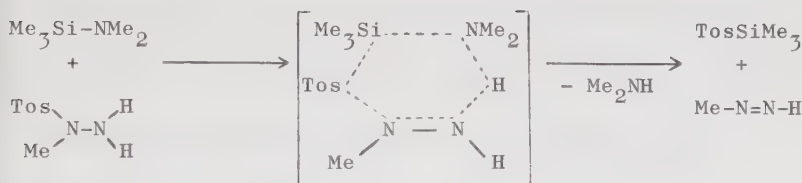
leicht zugängliche 1-Tosyl-methylhydrazin⁶⁵⁾ mit $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ (Verfahren A 1) bzw. mit $\text{Me}_3\text{SiCl}/\text{NEt}_3$ (Verfahren A 2) um, so entsteht bei Zugabe von bis zu vier Molen Silylierungsmittel pro Mol Hydrazin als einziges Trimethylsilyl-haltiges Produkt $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ (Versuch 15) neben Stickstoff und anderen Produkten. Ein darüberhinausgehender Überschuß an Silylierungsmittel bleibt unumgesetzt. Während - wie bekannt ist²⁰⁾ - die Reaktion



mit ca. 80%iger Ausbeute glatt verläuft, beobachtet man keine Umsetzung gemäß

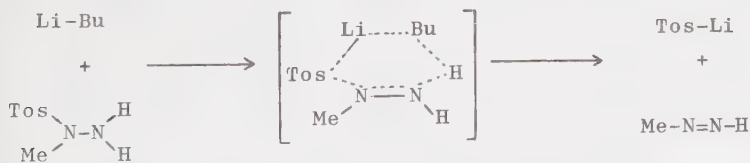


Offenbar bewirkt $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ als Base - wie in anderen Fällen⁶⁶⁾ - eine Eliminierung von TosH nach:

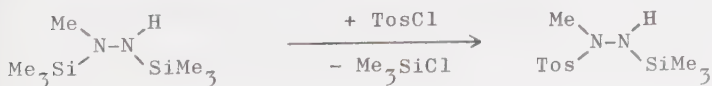


Hierbei kondensiert wohl TosSiMe_3 unter dem Einfluß der Base unter $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ -Bildung und Me-N=N-H zerfällt unter Stickstoffentwicklung. Daß 1-Trimethylsilyl-tosyl-hydrazin nicht entsprechend mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ reagiert, hängt ersichtlicherweise damit zusammen, daß - wie bewiesen wurde - die Silylierung in 1-Stellung bei gleichzeitiger Silylgruppenwanderung erfolgt²⁰⁾.

Erwartungsgemäß brachte auch der Umsatz von 1-Tosyl-1-methylhydrazin zunächst mit $n\text{-BuLi}$, dann mit Me_3SiCl (Verfahren A3) nicht den gewünschten Erfolg. Es konnte als Folge des Umsatzes von BuLi und Tos(Me)N-NH_2 selbst bei -78°C nur die Bildung von TosLi und der Zerfallsprodukte von Me-N=N-H (N_2 und CH_4 ¹¹⁾) beobachtet werden (Versuch 15):



Demgegenüber entsteht als Folge der Reaktion von $\text{Me-N(SiMe}_3\text{)-NH(SiMe}_3\text{)}$ mit TosCl in quantitativer Reaktion 1-Tosyl-1-methyl-2-trimethylsilyl-hydrazin.



Die Konstitution von Tosyl-methyl-trimethylsilyl-hydrazin ergibt sich einwandfrei aus dem ^1H -NMR-Spektrum. Die chemische Verschiebung der stickstoffgebundenen Methylgruppe in 1-Tosyl-methylhydrazin und Tosyl-methyl-silyl-hydrazin ist identisch, was für eine α -ständige Methylgruppe in letzterer Verbindung spricht. Des weiteren kann die Me_3Si -Gruppe nicht am tosylgebundenen Stickstoff sitzen, da dann das Protonensignal der Me_3Si -Gruppe nicht bei -2,7 Hz sondern bei wesentlich tieferem Feld erscheinen müßte (vgl. $\text{TosN}(\text{SiMe}_3)\text{-NH}_2$: $\int_{\text{Me}_3\text{Si}} = -19 \text{ Hz}^{20}$). Auch die Reaktion der Verbindung mit starken Basen (vgl. Kap. 1.4.1.a) spricht für die getroffene Konstitution 1-Tosyl-1-methyl-2-trimethylsilyl-hydrazin.

Die Me_2B -Gruppen enthaltenden Hydrazine der Tabellen 19 und 20 wurden bei der Umsetzung von R-N=N-SiMe_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) mit Me_3B erhalten (vgl. Kap. 2.3.3.). Auch ihre Konstitution geht eindeutig aus den Kernresonanzspektren hervor. Im $\text{Me}_2\text{B}(\text{Me})\text{N-NMe}(\text{SiMe}_3)$ verbietet die Anzahl der Signale eine andere Konstitutionsaussage. Darüberhinaus kann das Protonensignal bei -165 Hz der B-N-Me -Gruppe zugeordnet werden, da es eine für solche Anordnungen charakteristische Verbreiterung aufweist. Im Falle des $\text{Ph}(\text{Me}_2\text{B})\text{N-NMe}(\text{SiMe}_3)$ erfolgt die Konstitutionszuordnung dadurch in einfacher Weise, daß die Me_3Si -Protonen bei -4,1 Hz absorbieren. Somit kann die Me_3Si -Gruppe nicht an einem Stickstoffatom sitzen, das als weiteren Substituenten eine Me_2B - oder eine Ph -Gruppe trägt, da sonst das ^1H -NMR-Signal der Me_3Si -Gruppe bei wesentlich tieferem Feld erscheinen müßte (ca. -20 Hz). Im Falle des Hydrazins $\text{Ph}(\text{Me})\text{N}_2(\text{SiMe}_3)(\text{BMe}_2)$ erlauben die chemischen Verschiebungen der Protonenresonanzen keine Unterscheidung zwischen den Konstitutionen $\text{Ph}(\text{Me})\text{N-N}(\text{SiMe}_3)(\text{BMe}_2)$ und $\text{Ph}(\text{Me}_3\text{Si})\text{N-NMe}(\text{BMe}_2)$. Hier ermög-

licht jedoch das ^{11}B -NMR-Spektrum die Entscheidung: Befinden sich am borgebundenen Stickstoffatom noch ziehende Reste wie die Me_3Si - oder die Ph -Gruppe, tritt das ^{11}B -NMR-Signal bei um 3 bis 5 ppm niedrigerem Feld auf als bei Anwesenheit schiebender Reste wie der Methylgruppe. Das gefundene ^{11}B -NMR-Signal von -48,5 ppm (vgl. Tab.20) spricht also deutlich für die Konstitution $\text{Ph}(\text{Me})\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)(\text{BMe}_2)$. Zudem ist das -N-Methyl-protonensignal nicht verbreitert, wie es bei Anwesenheit einer $-\text{N}(\text{Me})(\text{BMe}_2)$ -Gruppierung zu erwarten wäre.

4.3. Zur Silylierung, Germylierung und Stannylierung von
Organylhydrazinen mit Triorganylelementaminen und
-amiden $R_3E-N\leq$ ($E = Si, Ge, Sn$)

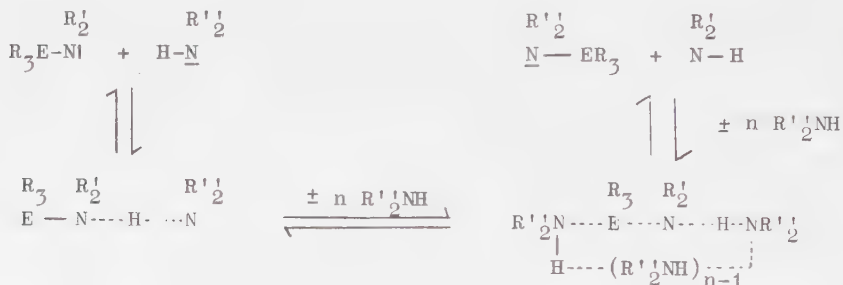
Der Mechanismus der Reaktion



(Umaminierung) ist bisher nicht geklärt. Einige vorliegende Beobachtungen im Zusammenhang der mit der Umaminierung verwandten Alkoholyse von Aminen



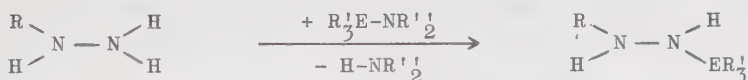
sprechen indes dafür, daß die Umaminierung etwa folgendermaßen abläuft:



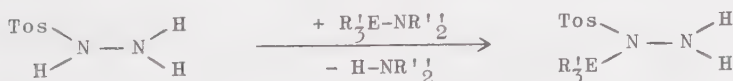
So beobachtet man bei der Alkoholyse von Aminen $R_3ENR'_2$ ($E = Si, Ge$) zunehmende Reaktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Acidität der Alkohole und zunehmender Basizität der Elementamine^{68,69)} (z.B. $Me_3SiNMe_2 \gg (Me_3Si)_2NH \gg (Me_3Si)_3N$ bzw. $Me_3GeNMe_2 > (Me_3Ge)_2NH > (Me_3Ge)_3N$). Die Nucleophilie der Alkohole ist demgegenüber für die Geschwindigkeit weniger maßgebend. Darüberhinaus erfolgt die Alkoholyse nach einer Reaktion höherer Ordnung bezüglich Alkohol unter

Inversion⁶⁷⁾. Die Geschwindigkeit nimmt auch mit zunehmender Sterrigkeit sowohl von R' als auch von R'' ab.

Die Silylierung und Germylie- rung von Hydrazinen R-NH-NH₂ mittels Silylamin und Germylamin (Erstsubstitution) sollte mit- hin zunächst in der Stellung 2 unter Bildung von R-NH-NH-ER'₃ (B - Substitution) erfolgen. Dies wird - und wohl auch im Falle der Stannylierung - in der Tat bei Alkyl- sowie Aryl-hydrazinen beobachtet:



Die Reaktion erfolgt, wie gefunden wurde, rasch mit Me₃SiNMe₂, Me₃GeNMe₂ bzw. Me₃SnNet₂ (Reaktionstemperaturen: 0°C bzw. -40°C bzw. -60°C) in organischen Lösungsmitteln wie Diethyläther, Methylenchlorid, Benzol. Verwendet man demgegenüber Me₃GeN(n-Bu)₂, so tritt auch mit MeN₂H₃ selbst bei 80°C keine Reaktion ein. Enthält das Hydrazin statt der organischen Gruppe eine induktiv stark elektronenziehende Gruppe, wie die Tosylgruppe, so erhält man erwartungsgemäß α-Substitution, z.B.²⁰⁾:

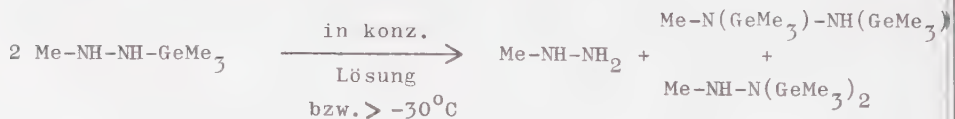


Die Silylierung des Hydrazins R-NH-NH-SiR'₃ mittels R'₃SiNMe₂ (Zweitsubstitution) sollte nach oben Gesagtem wieder in der Stellung 2 unter Bildung von R-NH-N(SiR'₃)₂ erfolgen. Es entsteht jedoch ausschließlich R-N(SiMe₃)-NH-SiMe₃. Sterische Gründe dürften hierfür den Ausschlag geben. Dementsprechend entsteht bei der Germylie- rung bzw. Stannylierung von Me-NH-NH-GeMe₃ bzw. Me-NH-NH-SnMe₃

mit $\text{Me}_3\text{GeNMe}_2$ bzw. $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$ auch 55% $\text{Me-NH-N}(\text{GeMe}_3)_2$ neben 45% $\text{Me-N}(\text{GeMe}_3)\text{-NH-GeMe}_3$ bzw. ausschließlich $\text{Me-NH-N}(\text{SnMe}_3)_2$ (Abnahme der Sperrigkeit in Richtung $\text{Me}_3\text{Si} > \text{Me}_3\text{Ge} > \text{Me}_3\text{Sn}$).

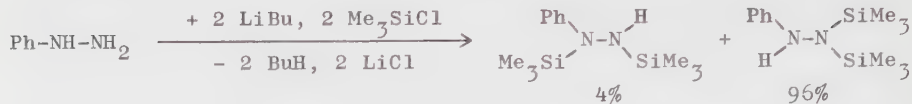
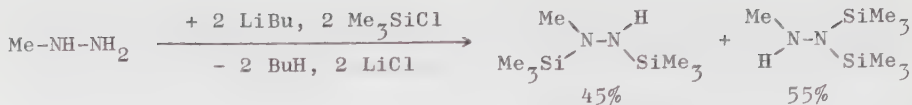
Interessanterweise findet man, daß die Zweitstannylierung am gleichen Stickstoffatom durch eine erste Stannylgruppe erleichtert wird. Aus diesem Grunde ist R-NH-NH-SnMe_3 nur ein nicht isolierbares Zwischenprodukt der zu $\text{R-NH-N}(\text{SnMe}_3)_2$ führenden Umsetzung von R-NH-NH_2 ($\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) mit $\text{Me}_3\text{SnNEt}_2$. Entsprechendes beobachtet man bei der Stannylierung von Tosylhydrazin, die zunächst zu $\text{Tos-N}(\text{SnMe}_3)\text{-NH}_2$ führt. Die weitere Stannylierung liefert dann direkt $\text{Tos-N}(\text{SnMe}_3)\text{-N}(\text{SnMe}_3)_2$ ²⁰).

Da im Falle der Silylierung von Hydrazinen mit $\text{Me}_3\text{SiNMe}_2$ das Gegenteil beobachtet wird (Hemmung der Zweitsilylierung am gleichen N-Atom z.B. $(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH-NH}_2 \rightarrow (\text{Me}_3\text{Si})\text{NH-NH}(\text{SiMe}_3)$, aber nicht $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N-NH}_2$, obwohl α -H saurer), dürfte die Zweitgermylierung am gleichen Stickstoffatom durch die erste Germylgruppe weniger beeinträchtigt werden. Daß auch im Falle der Germylhydrazine monogermylierte Produkte schwer zugänglich sind, hängt mit dem großen Dismutierungsbestreben dieser Hydrazine zusammen, z.B.:

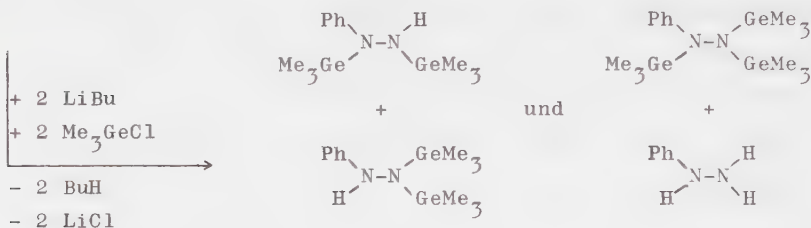


4.4. Zur Silylierung, Germylierung und Stannylierung von
Organylhhydrazinen mit Triorganylelementchloriden
 R_3EC1 ($E = Si, Ge, Sn$)

Etwas anders als bei der Reaktion von Organylhhydrazinen mit Elementaminen liegen die Verhältnisse, wenn man statt der Hydrazine ihre Alkalimetallsalze, die in einfacher Weise durch Behandlung der Organylhhydrazine z.B. mit Lithiumalkylen erhalten werden, mit Triorganylelementchloriden umgesetzt. Nur in wenigen Fällen bilden sich dann monosubstituierte Produkte (z.B. $Ph-NH-NH-SiMe_3$, $tBu-NH-NH-SiMe_3$, $Tos-N(SiMe_3)-NH_2$), da unter dem Einfluß der starken Basen meistens Dismutierungsreaktionen auftreten, die zu höher substituierten Organylhhydrazinen führen (silylierte und germylierte Hydrazine sind stärkere Säuren als die Ausgangshydrazine). So erhält man beim Umsatz der Monolithiumsalze von z.B. $Ph-NH-NH_2$ und $tBu-NH-NH_2$ mit Me_3GeCl bzw. Me_3SnCl ein Gemisch aus den 2,2-bis(trimethylelement)substituierten Organylhhydrazinen und freiem Ausgangshydrazin⁵⁾. In ähnlicher Weise führt der Umsatz von Monolithium-methylhydrazid mit Trimethylbromgerman zu den beiden isomeren Methyl-bis(trimethylgermyl)hydrazinen und Methylhydrazin⁵⁷⁾. Selbst der Umsatz der Dilithiumsalze der Organylhhydrazine mit Me_3EHal ($E = Si, Ge, Sn$) führt nur für $E = Si$ zu den reinen Bis(trimethylsilyl)-organylhhydrazinen, wobei fast immer (Ausnahme Organyl = Me_3C : Hier wird nur $tBu-NH-N(SiMe_3)_2$ gebildet) beide Isomere entstehen, z.B.^{5,56)}:



Setzt man dagegen die Dilithiumsalze mit Me_3GeCl bzw. Me_3SnCl um, erhält man teilweise Dismutierungsprodukte, z.B.:



C. Experimenteller Teil

1. Arbeits- Meß- und Analysenmethoden

1.1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff mit einer Hochvakuumapparatur unter Schutzgas durchgeführt. Als solches diente vorgereinigter Stickstoff, der zur Entfernung von Restsauerstoff über einen geheizten Cu-Katalysator und anschließend zur Trocknung über CaCl_2 , KOH und $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ geleitet wurde.

Zur quantitativen Bestimmung der bei einer Reaktion freigesetzten Stickstoffmenge hat sich folgendes Verfahren bewährt: Die beiden Reaktionslösungen A und B wurden in zwei durch eine Gabel verbundenen Kolben vorgelegt. Nach Einfrieren der Kolben mit flüssigem Stickstoff wurde das System (Gabel und angeschlossener Teil der Hochvakuumanlage) evakuiert. Nach Erwärmen der beiden Lösungen auf die gewünschte Temperatur wurden sie durch Kippen der Gabel vereinigt. Freigesetzter Stickstoff ließ sich nach erneutem Einfrieren des Systems mit Hilfe einer TOEPLER-Pumpe quantitativ bestimmen.

Die Mengenbestimmung nicht quantitativ isolierbarer Substanzen (z.B. Me_3SiCl , Me_3SiBr etc.) erfolgte durch ^1H -NMR-Integration nach Zusatz einer bekannten Menge eines Standards (z.B. Benzol, Toluol, CH_2Cl_2).

Lösungsmittel wurden nach der dynamischen Methode mit Hilfe von Molekularsieb $4 \text{ \AA}$ getrocknet (Toluol , CH_2Cl_2 , CCl_4). Äther und THF wurden in Umlaufapparaturen mit Benzophenon-Natrium, Pentan und Benzol mit Lithiumhydrid getrocknet.

1.2. Analysenmethoden

C, H und N wurden mikroanalytisch durch Verbrennung bestimmt. Chlorid und Bromid ließen sich durch Titration nach Volhard quantitativ festlegen. Zur Bestimmung des Oxidationsäquivalents (Peroxid) wurde die in Glaskirschen eingewogene Substanz mit Kaliumjodid umgesetzt und ausgeschiedenes Jod mit Thiosulfat titriert.

1.3. Spektroskopische Methoden

Folgende Geräte wurden zur Aufnahme von Spektren verwendet:

- a) Perkin-Elmer-Spektrometer IR 21
- b) Cary 1711 UV-Spektrometer
- c) Kernresonanzspektrometer: Varian A 60 A, (alle ^1H -NMR-Spektren bei 60 MHz), A 100
- d) Massenspektrometer: Varian CH7; Varian CH 4 mit eingebauter FOX-Ionenquelle

2. Ausgangsverbindungen

Trimethylchlorsilan, Tosylchlorid, Methylsulfonylchlorid, Diphenylborbromid, Diphenylchlorphosphan, Trimethylboran, Natriumhexamethyldisilazan, Lithiumphenyl und Lithiummethyl standen zur Verfügung. Käufliches Methylhydrazin wurde durch halbstündiges Erwärmen auf 50°C mit LiH getrocknet und anschließend abkondensiert.

Nach Literaturvorschriften wurden tert.-Butylhydrazin⁷²⁾, Triphenylmethylhydrazin⁷³⁾, Dimethyl-trimethylsilyl-amin⁷⁴⁾, Dimethyl-trimethylgermyl-amin⁷⁵⁾, Diethyl-trimethylstannyl-amin⁷⁶⁾, Trimethylchlorgerman⁷⁷⁾, Trimethylchlorstannan⁷⁸⁾, Bis(trimethyl-

silyl)acetamid⁶²⁾, Azodicarbonsäurediethylester⁷⁹⁾, Methyl-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin⁵⁶⁾, Tosyl-1-methyl-hydrazin⁶⁵⁾, Phenyl-2-trimethylsilyl-bis(trimethylstannyl)-hydrazin⁵⁾, Phenyl-tris-(trimethylstannyl)-hydrazin⁵⁾, Bis(trimethylsilyl)diimin²¹⁾, Dimethylborbromid⁸⁰⁾, Dimethylchlorphosphan⁸¹⁾, Dimethylchlorarsan⁸²⁾ und Diazomethan⁹³⁾ hergestellt.

Zur Herstellung von Di(n-butyl)-trimethylgermylamin wurde folgender Weg beschritten:

Umsatz: Zu 0,70 g (2,84 mmol) $(n-C_4H_9)_2NH$ in 2 ml Hexan wurden unter Rühren bei RT 1,76 ml (2,84 mmol) n-BuLi in Hexan zugegeben, wobei sich im Laufe von 3 Tagen ein farbloser, feinkristalliner Feststoff ausschied (Bu_2NLi). Dann wurde bei RT eine Lösung von 0,44 g (2,88 mmol) Me_3GeCl in 2 ml Hexan zugegeben, wobei sich der Niederschlag aufhellte und noch feiner wurde.

Aufarbeitung: Nach Abfiltrieren von LiCl und Abziehen des Lsm. wurde am Fiffi destilliert. Bei 35-40°C/0.01 Torr ging eine farblose Flüssigkeit in 70%iger Ausbeute über.

Charakterisierung:

$(CH_3-CH_2-CH_2-CH_2)_2NGeMe_3$: farblose Flsgk. Kp. 35-40°C/0,01 Torr

Analyse:	%C	%H	%N
ber.:	53,72	11,07	5,70
gef.:	52,60	11,28	5,87

¹H-NMR-Spektrum: (Hz; i-TMS)

	Me_3Ge (S)	CH_2-N (M)	$CH_3-CH_2-CH_2$ (M)
Lsm. = Benzol	-13,6	-153/-171	-42/-96
Lsm. = Et_2O	-11,5	-	-
Integr.-Verhält.	9	4	16

3. Versuchsteil

Versuch 1: Umsetzung von R-NH-NH₂ (R = Me, PhCH₂) mit Me₃SiCl

Umsatz: Zu x mmol R-NH-NH₂ (R = Me, PhCH₂), die in 3-4 x ml Et₂O gelöst waren, wurden x/2 mmol Me₃SiCl im Laufe einer halben Stunde getropft, wobei alsbald R-NH-NH₂·HCl ausfiel. Nun wurde noch 10 Stdn. bei RT gerührt.

Aufarbeitung: Nach Abfiltrieren wurde Et₂O vom Filtrat abkondensiert. Die Mono(trimethylsilyl)-organylhydrazine ließen sich jedoch laut ¹H-NMR-Spektrum nur in Mischung mit 1,2-Bis(trimethylsilyl)-organylhydrazinen und Organylhydrazin erhalten (l.c. 56), wobei sich für R = Me durch vorsichtiges Kondensieren bei 0°C und 10-2 Torr (Verwerfen der Anfangsfraction, in der sich das Me-NH-NH₂ anreicherte) das Verhältnis Me-NH-NH-SiMe₃ zu MeN₂H₃ verbessern ließ. Für R = PhCH₂ ging (Fiffidestillation) bei 50-56°C/HV eine Fraction über, die hauptsächlich aus nicht- und mono-trimethylsilylsubstituiertem, zum geringen Teil aus di-trimethylsilylsubstituiertem Benzylhydrazin bestand:

R	RNH-NH ₂ Mol%	R-NH-NH-SiMe ₃ Mol%	RN(SiMe ₃)-NH(SiMe ₃) Mol%
Me (Reakt.-gem.)	21,5	57,8	20,7
Me (Kondensat)	11,4	60,5	28,1
PhCH ₂ (Destill.)	34,3	50,5	15,2

Charakterisierung:

Me-NH-NH-SiMe ₃	Kp. 0°C/2 Torr
PhCH ₂ -NH-NH-SiMe ₃	Kp. 50-56°C/0,01 Torr

Analysen konnten nicht angefertigt werden, da sich die Substanzen nicht rein isolieren ließen.

¹H-NMR-Spektren: (Hz; i-TMS)

	Lsm.	Ph(S)	CH ₂ (S)	Me(S)	SiMe ₃ (S)
R =	Benzol			-138	-7.0
Me	Bu ₂ O			-152	-0.3
Integr.-Verh.				1	3
R =	CCl ₄	-435	-224		±0
	Pentan	-430	-226		-0.7
PhCH ₂	Integr.-Verh.	5	2		9

Beide Hydrazine zersetzten sich bei der Destillation nach:



Versuch 2: Umsetzung von R-NH-NH₂ (R = PhCH₂, ^tBu, Ph) mit R'₃SiCl (R' = Me, OMe) in Gegenwart von NEt₃-

Umsatz: Zu x mmol R-NH-NH₂ (R = PhCH₂, ^tBu, Ph), die in x ml NEt₃ und 5-8x ml Et₂O gelöst waren, wurden im Laufe von 10 min bei RT x mmol R'₃SiCl (R = Me, OMe) getropft, wobei alsbald farbloses NEt₃·HCl ausfiel. Im Falle R = ^tBu, Ph und R' = OMe wurde noch 12 Stdn. am Rückfluß gehalten.

Aufarbeitung: Nach Abfiltrieren und Auswaschen von NEt₃·HCl mit Et₂O wurden NEt₃ und Et₂O abkondensiert und der Rückstand destilliert. Ph-NH-NH-Si(OMe)₃ und ^tBu-NH-NH-Si(OMe)₃ konnten so in 90-95%iger Ausbeute erhalten werden. Im Falle der Darstellung von PhCH₂-NH-NH-SiMe₃ zeigte sich ein ähnliches Bild wie in Versuch 1; hier konnte jedoch durch Anwendung eines 20%igen Überschusses an Me₃SiCl sowie durch anschließende Nachsilylierung des von NEt₃·HCl befreiten Produktes mit 10% Me₃SiCl (bezogen auf eingesetzte Hydrazinmenge) ein Gemisch erhalten werden, das aus nur 11,9 Mol% PhCH₂-NH-NH₂, 61 Mol% PhCH₂-NH-NH-SiMe₃ sowie 27,1 Mol% PhCH₂-N(SiMe₃)-NH(SiMe₃) bestand.

Charakterisierung:

$^t\text{Bu-NH-NH-Si(OMe)}_3$	farblose Flsgk.	Kp. 50-52°C/1Torr
$\text{Ph-NH-NH-Si(OMe)}_3$	" "	Kp. 75-80°C/0,01 Torr

Analysen:

	%C	%H	%N
$^t\text{Bu-NH-NH-Si(OMe)}_3$	ber.: 40,35	9,67	13,44
	gef.: 40,60	9,68	13,23
$\text{Ph-NH-NH-Si(OMe)}_3$	ber.: 47,34	7,06	12,27
	gef.: 48,35	7,08	12,26

$^1\text{H-NMR-Spektren: (Hz; i-TMS)}$

	Lsm.	Ph(M)	$^t\text{Bu(S)}$	$\text{Si(OMe)}_3\text{(S)}$	NH(S)	NH(S)
R =	CCl_4		-63	-212,5	-156	-164
^tBu	Int.-Verh.		9	:	1	:
R =	CCl_4	-439/-396		-211,5	-197	-303
Ph	Int.-Verh.	5	:	9	:	1

Versuch 3: Umsatz von RN_2H_3 (R = Me, PhCH_2 , ^tBu) mit Me_2NEMe_3 (E = Si, Ge)

Umsatz: Zu x mmol R-NH-NH₂ (R = Me, PhCH_2 , ^tBu) in x ml Et₂O, Bu₂O, CH₂Cl₂, Benzol oder ohne Lsm. wurden x mmol Me₂NEMe₃ (E = Si, Ge) im Laufe von 10 min getropft und unter folgenden Bedingungen gerührt:

R	EMe ₃	Lsm.	Reaktions- zeit (h)	temp. (°C)
Me	SiMe ₃	Et ₂ O	12	0
PhCH_2	SiMe ₃	Et ₂ O	3	RT
^tBu	GeMe ₃	-	1	RT

Aufarbeitung: Nach Abkondensieren des Lsm. und des Me₂NH wurden die Hydrazine durch Kondensieren gereinigt (R = Me, ^tBu) bzw. verblieben im Rückstand (R = PhCH_2). Für R = Me, PhCH_2 erhielt man Produktgemische mit durchweg hohem RN₂H₃-Anteil (30-48%, vgl. Versuch 1). $^t\text{Bu-NH-NH-GeMe}_3$ konnte in 90-95%iger Ausbeute rein erhalten werden.

Charakterisierung:

$^t\text{Bu-NH-NH-GeMe}_3$: farblose Flsgk. Kp. $41^\circ\text{C}/2$ Torr

Analyse:	%C	%H	%N
ber.:	41,04	9.84	13.68
gef.:	39.96	9.61	13.55

$^1\text{H-NMR-Spektren}$: (Hz; i-TMS)

	$^t\text{Bu(S)}$	$\text{GeMe}_3(\text{S})$	NH(S, breit)	NH(S, breit)
Lsm. = Benzol	-59.2	-14.4		
Lsm. = CH_2Cl_2	-60	-13.4		
Lsm. = CCl_4	-57.6	-12.0	-160	-134
Int.-Verh.	9	: 9	: 1	: 1

Versuch 4: Umsetzung von MeN_2H_3 mit $\text{Me}_3\text{GeNR}'_2$ ($\text{R}' = \text{Me, Bu}$)

a. In einem NMR-Rohr wurden gleiche Molmengen Me-NH-NH_2 und $\text{Bu}_2\text{NGeMe}_3$ in ca. 1 m benzolischer Lösung bei RT vereinigt. Selbst nach zweistündigem Erhitzen auf 75°C war keine Reaktion eingetreten.

b. Umsatz: Zu 0.54 ml (10.3 mmol) Me-NH-NH_2 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei -40°C im Laufe von 10 min eine Lsg. von 1,60 g (10.3 mmol) $\text{Me}_2\text{NGeMe}_3$ unter Rühren getropft.

Aufarbeitung: Das Kühlbad wurde weiterhin bei -40°C gehalten und alles Flüchtige am Hochvakuum in etwa 3 Stdn. abkondensiert. Das Kondensat bestand neben CH_2Cl_2 aus Me_2NH ($^1\text{H-NMR-Spektren}$ in CH_2Cl_2 ; Hz; i-TMS: -154 / -132; Int.Verh. 6:1), dessen Menge durch Integration nach Zugabe von Benzol zu 9.84 mmol (95,6%) bestimmt wurde.

Charakterisierung:

$\text{MeN}_2\text{H}_2(\text{GeMe}_3)$: farblose Flüssigkeit, die in verdünnter (ca. 0.5 bis 1 m) Lösung auch bei RT kurzzeitig stabil ist, sich jedoch ohne Lsm. schon ab ca. -20° bis -10°C dismutiert.

¹H-NMR-Spektren: (Hz; i-TMS)

	Me(S)	GeMe ₃ (S)	NH(S, sehr breit)
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	-15.3	-13.9	-170
Int.-Verh.	3	: 9	: 2

Versuch 5: Darstellung von Methyl-bis(trimethylgermyl)-hydrazin

Umsatz: Zu 0.98 ml (18.7 mmol) Me-NH-NH₂ in 10 ml CH₂Cl₂ wurden bei 0°C 6.05 g (37.4 mmol) Me₂NGeMe₃ in 5 ml CH₂Cl₂ in 15 min unter Rühren zugetropft. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte im Me₃Ge-Bereich ein breites Signal bei -12 Hz.

Aufarbeitung: Nach Abkondensieren des Lösungsmittels und des Me₂NH wurde an einer kleinen Kolonne destilliert, wobei bei 45 - 52°C/0.1 Torr 4,65 g (89%) eines Gemischs der beiden isomeren Methyl-bis(trimethylgermyl)-hydrazine überging.

Charakterisierung:

Me-NH-N(GeMe ₃) ₂	Isomerenverhältnis: 55:45
und	farblose Flüssigkeit vom
Me-N(GeMe ₃)-NH(GeMe ₃)	Kp. 45° bis 52°C/0.1 Torr

Analyse des Isomerengemischs:

	%C	%H	%N
ber.:	30.09	7.93	10.02
gef.:	29.95	7.75	9.81

¹H-NMR-Spektren (Hz; i-TMS):

	Me ₃ Ge(S)	Me ₃ Ge(S)	Me(S,D)
Me-NH-N(GeMe ₃) ₂			
Lsm. = CCl ₄	-14.5		-149/-143 (62:38)
Lsm. = Benzol	-17.1		-147/-141 (62:38)
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	-15.1		-145/-139 (62:38)
Int.-Verh.	6	:	1
Me-N(GeMe ₃)-NH(GeMe ₃)			
Lsm. = CCl ₄	-12.6	-9.7	-153
Lsm. = Benzol	-15.6	-12.9	-154
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	-12.8	-10.5	-150.5
Int.-Verh.	3	:	1

Versuch 6: Umsetzung von Methyl-trimethylgermyl-hydrazin mit EtOOC-NH-N=C(OGeMe₃)(OEt)

Umsatz: 1.61 mmol Methyl-trimethylgermyl-hydrazin in 2 ml CH₂Cl₂ wurden bei -40°C mit 1,13 g eines Gemischs aus (EtOOC)₂N₂(GeMe₃)₂ und (EtOOC)₂N₂H(GeMe₃) im Molverhältnis 1 : 0.792 (das entsprach 1.4 mmol (EtOOC)₂N₂H(GeMe₃); erhalten aus einem Destillat eines Ansatzes gemäß Versuch 30) versetzt. Nach Auftauen auf RT war im ¹H-NMR-Spektrum nur mehr das Signal des 1,2-Bis(trimethylgermyl)-bis(ethoxycarbonyl)-hydrazins festzustellen.

Aufarbeitung: Nun wurde am HV abgezogen, wobei neben wenig Me₃GeOGeMe₃ (-18.7 Hz) Me-NH-NH₂ überging, das durch Zugabe eines Tropfens authentischen Materials identifiziert wurde. Der Rückstand wurde am HV destilliert, wobei bei 85-90°C/0.01 Torr eine farblose Flsgk. rückstandslos überging.

Charakterisierung:

(EtOOC)₂N₂(GeMe₃)₂ farblose Flsgk. Kp. 85-90°C/0.01 Torr

<u>Analysen:</u>	%C	%H	%N
ber.:	35.71	6.89	6.84
gef.:	36.24	6.84	7.02

¹H-NMR-Spektren (Hz; i-TMS):

T = -5°C	Lsm. = CH ₂ Cl ₂	Lsm. = o-Dichlorbenzol	Int. Verh.
Me ₃ Ge	breites Signal bei -26.5 Hz; Schulter bei höherem Feld	3 Signale bei -32.4 Hz (22.6%), -29.2 Hz (56.4%) -27.0 Hz (21.0%)	9
CH ₃	zwei Triplets bei -72/-73 Hz, J=7 Hz ca. 2:1	zwei Triplets bei -68/-69 Hz, J=7 Hz ca. 2:1	3
CH ₂	breites Quartett bei -245 Hz, J = 7 Hz	zwei Quartetts bei -246/-248 Hz, J=7 Hz ca. 2:1	2

Koaleszenz aller Me₃Ge-Signale trat bei +79°C ein.

IR-Spektrum: Es zeigte im Doppelbindungsbereich zwei Signale: 1710 cm⁻¹(sst) und 1682 cm⁻¹(st).

Zum Vergleich sei hier das ^1H -NMR-Spektrum des $(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$ angeführt (Hz; i-TMS):

T = -5°C		Lsm. = CH_2Cl_2	Lsm. = o-Dichlorbenzol
Me_3Si	-16.8 mit andedeuteter Schulter zu höherem Feld	3 Signale: -21.3 Hz (25.0%) -17.5 Hz (55.2%) -15.4 Hz (19.8%)	
CH_3	breites Triplet bei -72 Hz, J=7 Hz	3 Triplets ineinander bei -69 Hz, J=7 Hz	
CH_2	breites Quartett bei -243 Hz, J=7 Hz	3 Quartetts ineinander bei -249 Hz, J=7 Hz	

Koaleszenz (o-Dichlorbenzol) der Signale -17.5 bis 15.4 Hz bei 40°C ; Gesamtkoaleszenz bei 51°C .

IR-Spektren: Im Doppelbindungsereich 2 Signale: 1695 cm^{-1} st und 1727.5 cm^{-1} sst

Versuch 7: Umsetzung von RN_2H_3 (R = Me, Ph_3C) mit Bis(trimethylsilyl)-acetamid

Umsatz: Zu x mmol R-NH-NH_2 (R = Me, Ph_3C) in x ml Bu_2O (bei R=Me) bzw. x ml CH_2Cl_2 (bei R= Ph_3C) wurden bei -50°C im Laufe von 10 min x mmol Bis(trimethylsilyl)-acetamid getropft. Für R=Me erhielt man bei dieser Methode die besten Ausbeuten an Me-NH-NH-SiMe_3 [ca. 70% neben je 15 Mol% Me-NH-NH_2 und $\text{MeN(SiMe}_3\text{)-NH(SiMe}_2\text{)}$]. Für R= Ph_3C verlief der Umsatz quantitativ zum $\text{Ph}_3\text{C-NH-NH-SiMe}_3$.

Aufarbeitung: Me-NH-NH-SiMe_3 wurde aus Bu_2O (zusammen mit Me-NH-NH_2 und wenig $\text{Me-N(SiMe}_3\text{)-NH(SiMe}_3\text{)}$ sowie etwas Mono-trimethylsilyl-acetamid) bei 0°C herauskondensiert und sofort weiterverwendet (vgl. Versuch 16). $\text{Ph}_3\text{C-NH-NH-SiMe}_3$ wurde nach Abziehen des Lösungsmittels und des Mono-trimethylsilyl-acetamids durch Umkristallisieren aus $\text{Et}_2\text{O/Pentan}$ (1:1) gereinigt und in 70%iger Ausbeute erhalten.

Charakterisierung:

$\text{Ph}_3\text{C-NH-NH-SiMe}_3$ farbloser, feinkristalliner Festkörper
Fp. $98-101^\circ\text{C}$

<u>Analyse:</u>	%C	%H	%N
ber.:	76.24	7.56	8.08
gef.:	75.38	7.06	7.69

¹H-NMR-Spektrum (Hz; i-TMS)

	Ph ₃ C (M)	NH(S)	NH(S)	SiMe ₃ (S)
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	-427/-456	-124	-133	-0.7
Int. Verh.	15	: 1	: 1	: 9

Versuch 8: Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)-hydrazid mit Benzylchlorid

Umsatz: Zu 2.52 g (14.3 mmol) Bis(trimethylsilyl)-hydrazin in 20 ml Et₂O wurden 9.0 ml (14.3 mmol) LiBu/Hexan getropft und 5 Stdn. am Rückfluß gehalten. Dann wurden 1.81 g (14.3 mmol) frisch destilliertes PhCH₂Cl in 5 ml Et₂O zugetropft und weitere 14 Stdn. gekocht, wobei ein farbloser Niederschlag (LiCl) ausfiel.

Aufarbeitung: Nach Abfiltrieren und Abziehen der Lsm. wurde am Hochvakuum destilliert, wobei bei 59° bis 63°C/0.01 Torr eine farblose Flüssigkeit überging, die zu 67.5% aus Benzyl-1,2-bis-(trimethylsilyl)-hydrazin und 32.5% aus Benzyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-hydrazin bestand (1.84 g = 48.4%). Die Fraktion 64° bis 70°C/0.01 Torr enthielt 73% des 2,2-Isomeren und 27% des 1,2-Isomeren (1.70 g = 44.7%). Trotz Redestillation der zweiten Fraktion konnte das 2,2-Isomere nicht rein erhalten werden.

Charakterisierung:

PhCH₂-N(SiMe₃)-NH(SiMe₃)
und
PhCH₂-NH-N(SiMe₃)₂

farblose Flüssigkeit,
Kp. je nach Isomerenverhältnis
59° bis 70°C/0.01 Torr

Analyse des Isomerengemischs

	%C	%H	%N
ber.:	58.58	9.78	10.51
gef.:	58.49	9.40	10.30

$^1\text{H-NMR-Spektren: (Hz; i-TMS):$



	Me ₃ Si(S)	Me ₃ Si(S)	CH ₂ (S)	Ph(S)	
Lsm. = Pentan	0	-5.2	-240	-432	
Lsm. = Toluol	-1.1	-7.3	-236	-	
Int.-Verh.	9	:	9	:	2



	$\text{Me}_3\text{Si(S)}$	$\text{CH}_2(\text{S})$	Ph(S)
Lsm. = Pentan	-10.5	-229	-432
Lsm. = Toluol	-11.2	-225	-
Int.-Verh.	9	:	1

Versuch 9: Umsetzung von Benzylhydrazin mit Bis(trimethylsilyl)-acetamid

Zu 290 mg (2.38 mmol) Benzylhydrazin wurden unter Rühren bei RT aus einer Pipette 960 mg (4.80 mmol) Bis(trimethylsilyl)-acetamid rasch zugegeben. Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ zeigte die quantitative Bildung von Mono(trimethylsilyl)-acetamid und $\text{PhCH}_2\text{-N}(\text{SiMe}_3)\text{-NH}(\text{SiMe}_3)$ an.

Versuch 10: Umsetzung von Benzyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazin mit Bis(trimethylsilyl)-acetamid

Äquivalente Mengen eines Isomerengemisches bestehend aus 23.5% Benzyl-2,2-bis(trimethylsilyl)-hydrazin und 76.5% Benzyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-hydrazin und Bis(trimethylsilyl)-acetamid wurden 20 h auf 120°C erhitzt. Selbst dann war laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ noch keine Reaktion eingetreten, worauf der Versuch abgebrochen wurde.

Versuch 11: Darstellung von Benzyl-tris(trimethylsilyl)-hydrazin

Umsatz: 3.20 g (12.0 mmol) eines Isomerengemisches von Benzyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazin in 10 ml Et₂O wurden mit 7.40 ml (12.0 mmol) LiBu/Hexan versetzt und 15 h am Rückfluß gehalten. Dann wurden 3,0 ml (23.9 mmol) Me₃SiCl zugegeben und insgesamt 40 h unter Rückfluß erhitzt, wobei farbloses LiCl ausfiel. Das Gemisch zeigte laut ¹H-NMR-Spektrum folgende Zusammensetzung (Intgr.%): PhCH₂-N(SiMe₃)-NH(SiMe₃) (11.6%), PhCH₂-NH-N(SiMe₃)₂ (24.0%), Me₃Si-O-SiMe₃ (14.3%), PhCH₂-N(SiMe₃)-N(SiMe₃)₂ (42.8%), zwei unbekannte Substanzen mit Signalen bei -12.7 Hz (4.5%) und -14.9 Hz (3.4%) sowie viel Me₃SiCl (nicht bei der Integration berücksichtigt).

Aufarbeitung: Nach Abfiltrieren und Abziehen des Et₂O und Me₃SiCl wurde am Fiffi im HV destilliert. Bis 75°C/0.01 Torr ging ein Gemisch der beiden Isomeren des Benzyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazins über. Die Fraktion 76°-80°C/0.01 Torr bestand zu 12.2 Integr. % aus PhCH₂-N(SiMe₃)-NH(SiMe₃), 40.6% PhCH₂-NH-N(SiMe₃)₂ und 33% aus PhCH₂-N(SiMe₃)-N(SiMe₃)₂ sowie zu 8.2% aus der unbekannten Substanz, die in Pentan ein Signal bei -14.4 Hz liefert. Von 81° bis 90°C/0.01 Torr ging nur mehr PhCH₂-N(SiMe₃)-N(SiMe₃)₂ über, das durch Redestillation gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 20-25%.

Charakterisierung:

PhCH₂-N(SiMe₃)-N(SiMe₃)₂: farblose Flüssigkeit
vom Kp. 80-85°C/0.01 Torr

<u>Analyse:</u>	%C	%H	%N
ber.:	56.83	10.12	8.27
gef.:	57.35	9.93	8.24

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Hz; i-TMS):

	$\text{Me}_3\text{Si (S)}$	$\text{Me}_3\text{Si (S)}$	$\text{CH}_2\text{(S)}$	Ph(M)			
Lsm. = Pentan	-5.4	-8.4	-241	-422/-442			
Lsm. = Toluol	-7.3	-9.4	-235	-			
Int.-Verh.	18	:	9	:	2	:	5

Versuch 12: Darstellung von Methyl-bis(trimethylstannyl)-hydrazin

Umsatz: Zu 0.31 ml (5.95 mmol) Me-NH-NH_2 in 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei -60°C 2.80 g (11.90 mmol) $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$ in 5 ml CH_2Cl_2 getropft.

Aufarbeitung: Nun wurde auf -10°C aufgetaut und bei dieser Temp. alles Flüchtige am Hochvakuum abgezogen. Zu diesem Kondensat wurden 0.5 ml Benzol gegeben und das übergegangene Et_2NH durch

$^1\text{H-NMR}$ -Integration zu 11.17 mmol (94%) bestimmt. Der Rückstand bestand zu 17.4 Integr.% aus $\text{Me-N(SnMe}_3\text{)-N(SnMe}_3\text{)}_2$ (vgl. Versuch 13), 68.2% aus $\text{Me-NH-N(SiMe}_3\text{)}_2$ sowie zu 14.4 Integr.% aus einer unbekannten Substanz mit einem breiten $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei -17.0 Hz (CH_2Cl_2 ; i-TMS). Bei der Fiffidestillation dieses Rückstandes ging bei Temperaturen um $45^\circ\text{-}50^\circ\text{C}/0.01$ Torr eine Fraktion über, die zu 36.2% aus $\text{Me-N(SnMe}_3\text{)-N(SnMe}_3\text{)}_2$, 58.0% Integr.% $\text{MeNH-N(SnMe}_3\text{)}_2$ und 5.8% aus der unbekannten Substanz bestand.

Charakterisierung:

$\text{Me-NH-N(SnMe}_3\text{)}_2$ Kp. $45^\circ\text{-}50^\circ\text{C}/0.01$ Torr

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Hz; i-TMS):

	$\text{SnMe}_3\text{(S)}$	Me(D, 60:40)	J_{SnCH}
Lsm. = CH_2Cl_2	-9.3 bis -10.4	-150/-144	26.2/27.5
Lsm. = Benzol	-12.2	-149/-143	25.0/26.2
Int.-Verh.	6	:	1

Versuch 13: Darstellung von Methyl-tris(trimethylstannyl)-hydrazin

Umsatz: Zu 0.42 ml (8.02 mmol) Me-NH-NH_2 in 5 ml Benzol wurden 5 ml (25.5 mmol) $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$ getropft und die Mischung 2 Stdn. bei 50°C gerührt.

Aufarbeitung: Dann wurde nach Abziehen der flüchtigen Anteile am Fiffi destilliert, wobei bei $50-98^\circ\text{C}/0.01$ Torr 1.48 g einer Fraktion überging, die zu ca. 75% aus $\text{MeN}(\text{SnMe}_3)\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2$ und ca. 25% aus $\text{Me}_3\text{Sn-O-SnMe}_3$ bestand. Bei $98^\circ-100^\circ\text{C}/0.01$ Torr destillierten dann 2.32 g (4.43 mmol, 55.3%) perstannylierten Methylhydrazins über.

Charakterisierung:

$\text{Me-N}(\text{SnMe}_3)\text{-N}(\text{SiMe}_3)_2$ farblose Flsgk., Kp. $98^\circ-100^\circ\text{C}/0.01$ Torr

<u>Analyse</u> :	%C	%H	%N
ber.:	22.47	5.66	5.24
gef.:	23.58	5.79	5.19

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Hz; i-TMS):

	$\text{Me}_3\text{Sn(S)}$	$\text{Me}_3\text{Sn(S)}$	Me(S)
Lsm. = CH_2Cl_2	-9.3	-10.0	-170
Int.-Verh.	6	: 3	: 1

Versuch 14: Darstellung von Benzaldehyd-N,N-bis(trimethylsilyl)-hydrazon

Umsatz: Zu 820 mg (4.27 mmol) PhCH=N-NHSiMe_3 (vgl. Versuch 38) in 5 ml Et_2O wurden 2.6 ml (4.3 mmol) LiBu/Hexan getropft und die Mischung 2 Stdn. am Rückfluß gehalten, wobei sie eine schwach gelbe Tönung annahm. Nun wurden 0.60 ml (4.77 mmol) Me_3SiCl in 2 ml Et_2O zugetropft, wobei alsbald farblores LiCl ausfiel. Nach nochmaligem zweistündigem Rückflußkochen wurde wie folgt aufgearbeitet.

Aufarbeitung: Nach Abfiltrieren des LiCl und Abziehen des Lösungsmittels wurde am Fiffi destilliert, wobei von 60°-100°C/0.01 Torr praktisch der gesamte Kolbeninhalt überging. Das Destillat bestand zu 86.3% aus $\text{PhCH=N-N}(\text{SiMe}_3)_2$. Bei erneuter Destillation ging bei 68°-70°C/0.01 Torr reines $\text{PhCH=N-N}(\text{SiMe}_3)_2$ in 70%iger Ausbeute über.

Charakterisierung:

$\text{PhCH=N-N}(\text{SiMe}_3)_2$ farblose Flsgk., Kp. 68°-70°C/0.01 Torr

Analyse:	%C	%H	%N
ber.:	59.02	9.15	10.59
gef.:	58.64	9.29	10.48

¹H-NMR-Spektrum (Hz; i-TMS)

	$\text{Me}_3\text{Si(S)}$	CH(S)	Ph(M)
Lsm. = Pentan	-14.4	-471	-418 bis -449
Lsm. = Toluol	-16.2	-	-
Int.-Verh.	18	: 1	: 5

Versuch 15: Versuche zur Darstellung eines Tosyl-methyl-trimethylsilyl-hydrazids

a. Umsetzung von Tosyl-1-methyl-hydrazin mit Me_3SiX ($\text{X} = \text{NMe}_2, \text{Cl}$)

2.0 g (10 mmol) Tos-N(Me)-NH_2 wurden mit 30 mmol $\text{Me}_2\text{NSiMe}_3$ versetzt, wobei eine klare Lösung entstand. Nach 24 h/RT war erst 15%iger Umsatz zu beobachten. Dann wurde 7 Stdn. auf 60°C erhitzt. Insgesamt wurde jedoch nur eine langsame Zunahme des Signals für $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ beobachtet, das als einzige Me_3Si -haltige Verbindung entstand. Das Reaktionsgemischendspektrum zeigte dann folgende Signale (Hz; i-TMS; CH_2Cl_2): -3.5 ($\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$); -145 (bestehend aus mehreren Signalen = H_3C -Signal der Tosylgruppe); -156 und -169 (unbekannt, Verhältnis ca. 3:1).

Bei einem weiteren Ansatz wurden 10 mmol Tos-N(Me)-NH₂ in 25 ml Et₂O mit 10 mmol NEt₃ und 10 mmol Me₃SiCl versetzt und 14 h am Rückfluß gehalten, wobei mit zunehmender Zeit das Me₃SiCl zugunsten des Me₃SiOSiMe₃ verschwand. Nach Abfiltrieren vom ausgefallenen Festkörper (NEt₃·HCl) und Abziehen des ÖV-flüchtigen Anteils (Lsm. und Hexamethyldisiloxan) zeigte der Rückstand in CH₂Cl₂ folgendes ¹H-NMR-Spektrum (Hz; i-TMS): -158, -153, -145, -18 (Verhältnis 73:45:100:9).

b. Umsetzung von Tos-N(Me)-NH₂ mit LiBu

Umsatz: Zu 5.0 mmol Tos-N(Me)-NH₂ in 20 ml Et₂O wurden nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) 3,1 ml (5.1 mmol) LiBu/Hexan in 5 ml Et₂O über eine Gabel bei -78°C gegeben. Das Gemisch zeigte sofort unter leichter Gelbfärbung und Ausscheidung eines farblosen Niederschlags deutliche Gasentwicklung. Beim Auftauen auf RT trat rasch Entfärbung ein. Töplern bei -196°C ergab 4.22 mmol (84.4%) Stickstoff. Nach Auftauen auf -78°C konnten noch einmal 3.98 mmol (79.6%) Gas (= Methan) getöplert werden.

Aufarbeitung: Dann wurde der entstandene Niederschlag abgefrittet und mit Et₂O gewaschen (760 mg; 4.69 mmol; 93.8%). Es handelte sich um Tos-Li((Analyse: ber.: 51.91 %C, 4.32 %H, gef.: 50.72 %C, 4.90 %H, 0.34 %N). Das ¹H-NMR-Spektrum in H₂O zeigte die Anwesenheit einzig einer Tosylgruppe an. Beim Versuch einer Alkalitätstitration wurde keine Säure verbraucht.

c. Umsetzung von Methyl-1,2-bis(trimethylsilyl)-hydrazin mit Tosylchlorid

Umsatz: 9 mmol MeN(SiMe₃)-NH(SiMe₃) wurden, gelöst in 5 ml Benzol, mit 9 mmol Tos-Cl versetzt und 2 Tage bei RT gerührt. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte dann die quantitative Bildung von Tos-N(Me)-NH(SiMe₃) und Me₃SiCl.

Aufarbeitung: Nach Abziehen der flüchtigen Anteile (Benzol, Me_3SiCl) wurde der Rückstand aus Et_2O /Pentan (1:1) umkristallisiert. Das Produkt wurde in Reinausbeuten von 90-95% erhalten.

Charakterisierung:

Tos-N(Me)-NH(SiMe_3): farblose, sehr hydrolyseempfindliche Kristallnadeln. Fp. 52^0 - 54^0C

<u>Analyse:</u>	%C	%H	%N
ber.:	48.53	7.35	10.29
gef.:	47.85	5.83	10.24

^1H -NMR-Spektrum (Hz; i-TMS):

	N- CH_3 (S)	(p-Tol)- CH_3 (S)	Me_3Si (S)
Lsm. = CH_2Cl_2	-167	-147	-4.4
Lsm. = Benzol	-155	-118	-2.7
Int.-Verh.	3	: 3	: 9

Anmerkung: Für Tos-N(Me)-NH $_2$ findet man das ^1H -NMR-Signal für Me-N bei -155 Hz (Benzol) bzw. -168 Hz (CH_2Cl_2).

Versuche 16-22: Oxidation von $\text{RN}_2\text{H}_2(\text{ER}'_3)$ ($\text{R} = \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$; $\text{ER}'_3 = \text{SiMe}_3, \text{Si}(\text{OMe})_3, \text{GeMe}_3$) mit Azodicarbonsäurediäthylester

Umsatz: Zu x mmol R-NH-NH- ER'_3 ($\text{R} = \text{Me}, ^t\text{Bu}, \text{Ph}$; $\text{ER}'_3 = \text{SiMe}_3, \text{Si}(\text{OMe})_3, \text{GeMe}_3$) in x ml Lsm. ($\text{Eu}_2\text{O}, \text{Et}_2\text{O}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) wurden x mmol (vgl. Anmerkung*) EtOOC-N=N-COOEt , gelöst in ca. x ml Lsm. ($\text{Bu}_2\text{O}, \text{Et}_2\text{O}, \text{CH}_2\text{Cl}_2$) getropft:

*) Anmerkung: Bei den Hydrazinen R-NH-NH- SiMe_3 ($\text{R} = \text{Me}, \text{PhCH}_2$), die nur im Gemisch mit R-NH-NH $_2$ und R-N(SiMe_3)-NH(SiMe_3) erhalten werden konnten, mußte der Gehalt an R-NH-NH $_2$ und R-NH-NH- SiMe_3 auf ^1H -NMR-spektroskopischem Wege ermittelt und dann eine entsprechend größere Menge an EtOOC-N=N-COOEt eingesetzt werden, da R-NH-NH $_2$ zu R-N=N-H dehydriert wird. R-N(SiMe_3)-NH(SiMe_3) wird dagegen erst bei Temperaturen um -10^0C angegriffen (vgl. Versuch 25).

Versuch	R-NH-NH-ER' ₃		Lsm.	temp. (°C)	Reaktions- zeit
16	Me	SiMe ₃	Bu ₂ O	-50	rascher Umsatz
17	^t Bu	SiMe ₃	Et ₂ O	-50	"
18	Ph	SiMe ₃	Et ₂ O	-50	"
19	PhCH ₂	SiMe ₃	Et ₂ O	-50	"
20	^t Bu	Si(OMe) ₃	Et ₂ O	0	1-2 h
21	Ph	Si(OMe) ₃	Et ₂ O	0-20	1-2 h
22	^t Bu	GeMe ₃	CH ₂ Cl ₂	-78	rascher Umsatz

Beim Zutropfen des EtOOC-N=N-COOEt fällt sofort EtOOC-NH-NH-COOEt (in Bu₂O und Et₂O auch bei RT schwerlöslich, in CH₂Cl₂ bei RT mäßig löslich) aus und das Reaktionsgut nimmt die Farbe des betreffenden Diimins an. Der Umsatz war in allen Fällen quantitativ.

Aufarbeitung: Nach beendeter Reaktion wurde vom EtOOC-NH-NH-COOEt abfiltriert. Die gebildeten Diimine wurden durch Destillation gereinigt. Dieses Verfahren ließ sich im Falle von Ph-N=N-Si(OMe)₃ (Versuch 21) nicht anwenden, da sich dieses Diimin bereits in verdünnter (ca. 1/10 m) Lösung bei RT in zwei bis drei Tagen vollständig zersetzte (vgl. Versuch 44). Hier wurde bei ca. -60°C vom Hydrazodicarbonsäurediäthylester abfiltriert und bei -40° bis -30°C das Lösungsmittel am Hochvakuum abgezogen. Nach Aufnahme in wenig kaltem (ca. -40°C) Pentan konnte das Diimin bei -78°C umkristallisiert werden. Zur Anfertigung der Analysen wurde eine pentanische Lösung des Diimins in ein mit der Hochvakuumanlage verbundenes Analysenröhrchen eingebracht und bei -40°C das Pentan abgezogen. Nach Abschmelzen des Analysenröhrchens am Vakuum konnten in üblicher Weise Verbrennungsanalysen (C,H,N) erhalten werden.

Im Falle von Me-N=N-SiMe₃ (Versuch 16) wurde das Diimin am Ölvakuum direkt aus dem Reaktionsgemisch kondensiert. Zur quantitativen Trennung von Me₃Si-O-SiMe₃ mußte an einer Drehbandkolonne destilliert werden.

Charakterisierung der neu dargestellten Diimine (Fp., Sdp. siehe S. 8).

Verbindung	Reinausbeuten% ^{a)}	Analysen			Molgewicht
		%C	%H	%N	
Me-N=N-SiMe ₃	85-90	ber.: 41.32 gef.: 40.98	10.40 10.25	24.09 24.42	116.1 ^{b)} 116
PhCH ₂ -N=N-SiMe ₃	55-60 ^{d)}	ber.: 62.44 gef.: 63.43	8.38 8.25	14.56 14.71	192.2 ^{b)} 192
^t Bu-N=N-Si(OMe) ₃	90-95	ber.: 40.75 gef.: 41.36	8.79 9.04	13.58 13.49	206.12 ^{b)} 206
Ph-N=N-Si(OMe) ₃	60-80 ^{d)}	ber.: 47.76 gef.: 47.20	6.23 6.08	12.38 12.51	226.13 ^{b)} 226
^t Bu-N=N-GeMe ₃	90-95	ber.: 41.45 gef.: 41.55	8.94 8.89	13.81 13.50	202.74 ^{b)} c)

a) Bei der Darstellung von Ph-N=N-SiMe₃ und ^tBu-N=N-SiMe₃ ergaben sich Reinausbeuten von 94-96%.

b) massenspektrometrisch

c) richtiges Isotopenmuster für eine Me₃Ge-Gruppe

d) Bei der Aufarbeitung (Ph-N=N-Si(OMe)₃) bzw. bei der Destillation (PhCH₂-N=N-SiMe₃) trat bereits deutliche Zersetzung auf

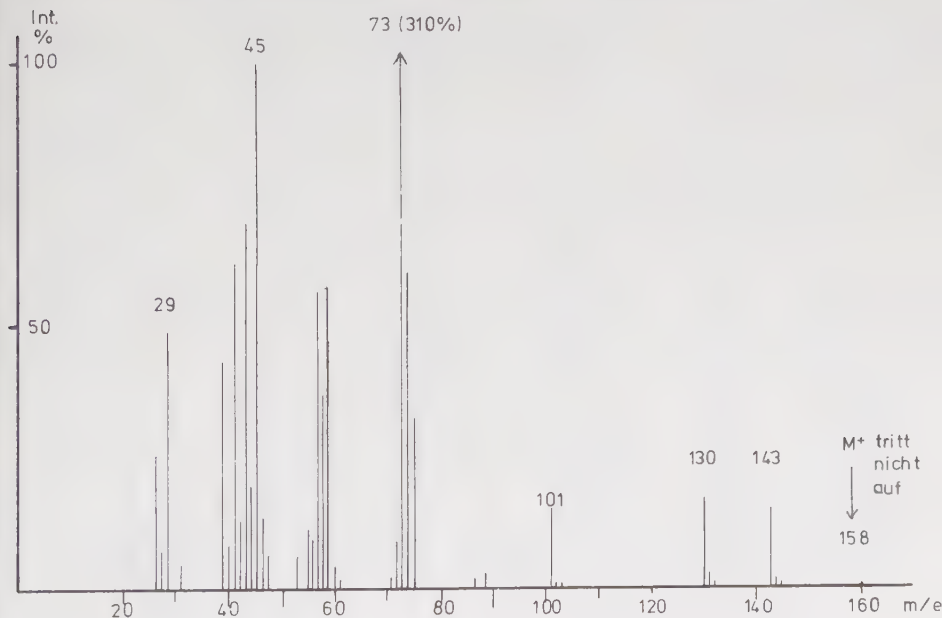
¹H-NMR-Spektren (Hz; i-TMS; M = Multiplett, sonst Singulett)

Verbindung		Benzol	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄	Pentan	Int.-Verh.
Me-N=N-SiMe ₃	Me	-240	-246	-244	-	1
	SiMe ₃	-12.3	-14.1	-13.0	-	3
PhCH ₂ -N=N-SiMe ₃	CH ₂	-305	-304	-300	-	2
	SiMe ₃	-11.1	-15.0	-14.1	-	9
^t Bu-N=N-Si(OMe) ₃	^t Bu	- 73	-	- 73	-	1
	Si(OMe) ₃	-213	-	-218	-	1
Ph-N=N-Si(OMe) ₃	Ph	-	-	-	(M)	5
	Si(OMe) ₃	-215	-	-	-219	9
^t Bu-N=N-GeMe ₃	^t Bu	-74.7	-66.6	-66.4	-	1
	GeMe ₃	-20.9	-22.8	-23.7	-	1

Elektronenspektren, Auftrittsennergien, vertikale Ionisierungsenergien: siehe Tabelle 2, Kap. B.2.1.

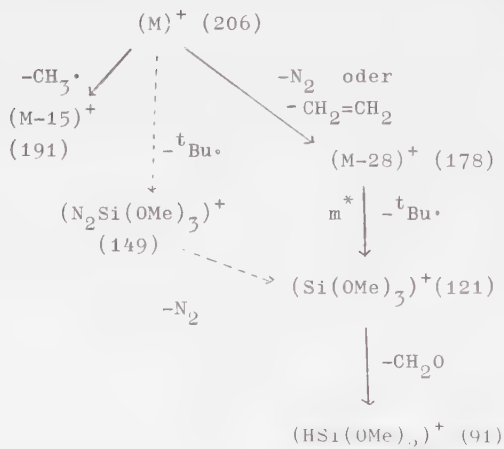
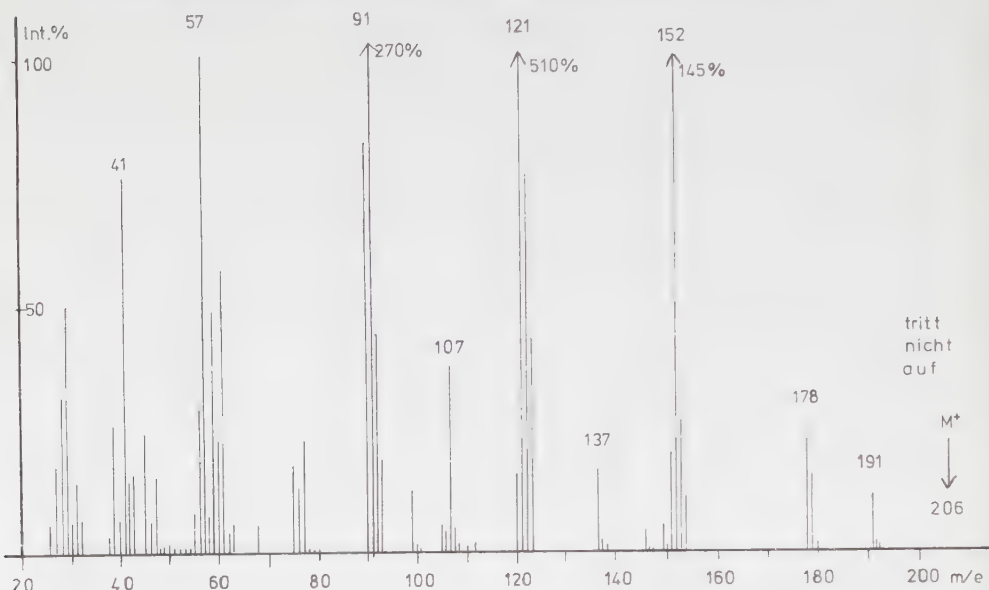
Massenspektren: siehe Abbildungen 13,14,15.

Abbildung 13: Massenspektrum von $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ (70 eV)



Zerfall	m^* (ber.)	m^* (gef.)
$(M)^+ \xrightarrow{-Me^\bullet} (M - 15)^+ (143)$	129.42	129.4
$(M)^+ \xrightarrow{-28(N_2^?) } (M - 28)^+ (130)$	106.96	106.8
$(M)^+ \xrightarrow{-tBu} (Me_3SiN_2)^+ (101)$	64.56	64.4
$(M - 15)^+ \xrightarrow{-Me_2CN_2} (Me_3Si)^+ (73)$	37.26	37.1
$(M - 28)^+ \xrightarrow{-Me_3Si^\bullet} (tBu)^+ (57)$	25.01	25.2
$(M - tBu)^+ \xrightarrow{-28(N_2^?) } (Me_3Si)^+ (73)$	52.76	52.8

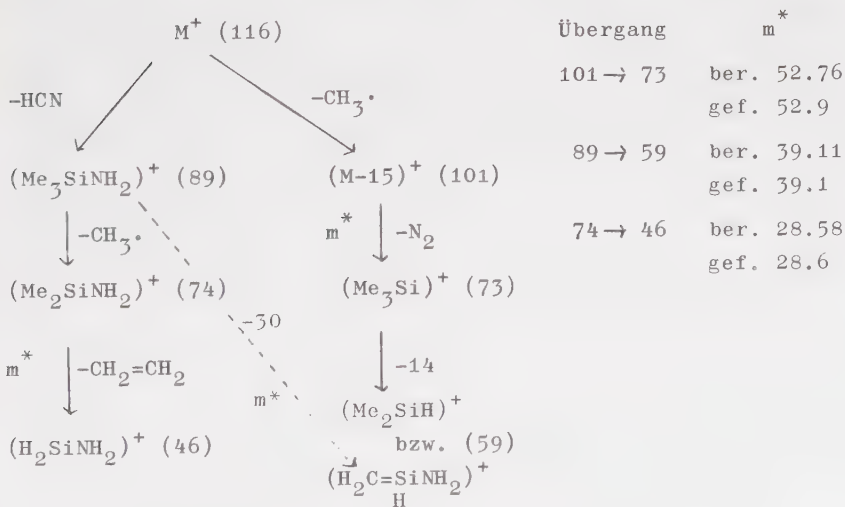
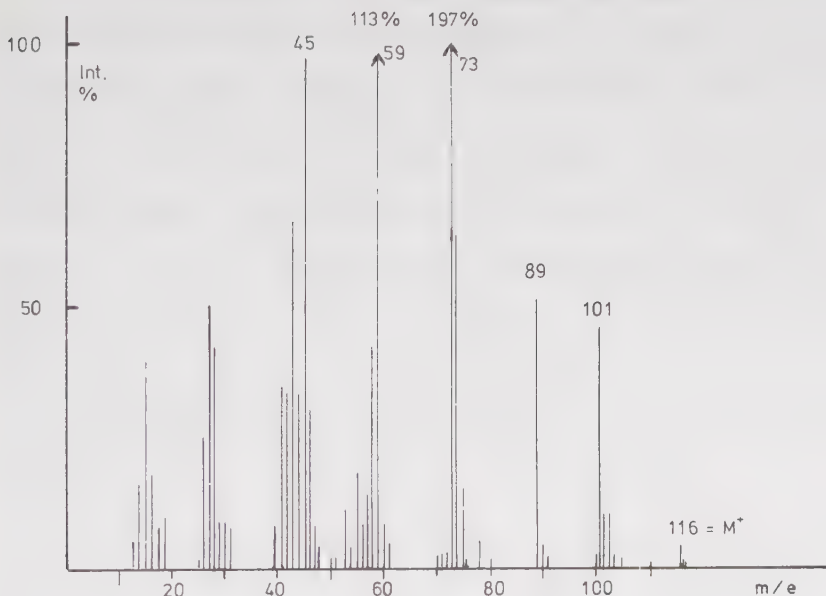
Abbildung 14: Massenspektrum von $t\text{Bu-N=N-Si(OMe)}_3$ (70 eV)



Für den Übergang
 $(M-28)^+ \xrightarrow{-t\text{Bu} \cdot} (\text{Si(OMe)}_3)^+$
 wurde ein metastabiler
 Peak bei $m^+ = 82,2$
 (ber.: 82,25) gefunden.

Anmerkung: Das vermessene Substrat enthielt offenbar eine kleine Menge an Si(OMe)_4 (nicht durch Analyse oder $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachweisbar!), das für die Peaks bei $m/e = 152$ (M^+) und 137 ($M-15$)⁺ bzw. 107 ($M-15 - \text{CH}_2\text{O}$)⁺ verantwortlich ist.

Abbildung 15: Massenspektrum von Me-N=N-SiMe_3 (70eV)



Versuch 23: Umsetzung von $\text{Ph}_3\text{C-NH-NH-SiMe}_3$ mit EtOOC-N=N-COOEt
 820 mg (2.37 mmol) $\text{Ph}_3\text{C-NH-NH-SiMe}_3$ (vgl. Versuch 7) in 5 ml CH_2Cl_2 wurden über eine Gabel nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1) bei -78°C mit 0.37 ml (2.37 mmol) EtOOC-N=N-COOEt in 5 ml CH_2Cl_2 vereinigt. Auch beim langsamen Auftauen wurde keine Farbveränderung beobachtet: Die Lösung blieb immer gelb. Nach 3 h waren 52.1% N_2 entstanden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (in CH_2Cl_2 ; Hz; i-TMS) des Reaktionsgemisches zeigte folgende Signale: $-4.0(34\%)$, $-5.4(21\%)$, $-15.4(14\%)$, $-16.5(23\%)$, $-25.9(8\%)$ sowie mehrere Signale von Äthylgruppen und ein Phenylmultiplett.

Versuch 24: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)hydrazin mit EtOOC-N=N-COOEt

Über eine Gabel wurden 1.48 g (10.1 mmol) EtOOC-N=N-COOEt und 1.86 g (10.1 mol) Bis(trimethylsilyl)hydrazin in je 15 ml Äther bei -60°C zusammengegeben. Der Beginn der Reaktion war bei -30°C zu erkennen. Die Lösung wurde jedoch erst nach mehrstündigem Stehen bei Raumtemperatur farblos und es fiel EtOOC-NH-NH-COOEt aus, das abfiltriert wurde. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Filtrats zeigte neben unumgesetztem Ausgangshydrazin das Signal der Substanz, die bei der Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Azodicarbonester¹⁴⁾ entsteht. Diese Verbindung wurde bei $85-100^\circ\text{C}$ Badtemperatur im HV abdestilliert. Sie war noch mit etwas EtOOC-NH-NH-COOEt verunreinigt.

Analyse:

	%C	%H	%N
$\begin{array}{c} \text{Me}_3\text{SiO} \diagup \\ \text{MeO} \diagdown \end{array} \text{C}=\text{N}=\text{N}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{OSiMe}_3 \\ \diagdown \text{OMe} \end{array}$	ber.: 41.24 gef.: 41.43	8.44 8.22	9.56 10.56

Versuch 25: Umsetzung von $\text{Me-N}(\text{SiMe}_3)\text{-NH}(\text{SiMe}_3)$ mit EtOOC-N=N-COOEt

Zu 2.12 g (11.1 mmol) $\text{Me-N}(\text{SiMe}_3)\text{-NH}(\text{SiMe}_3)$ in 5 ml CH_2Cl_2 wurden im Laufe von 15 min bei -10 bis -12°C 1.74 ml (11.1 mmol) EtOOC-N=N-COOEt in 5 ml CH_2Cl_2 getropft, wobei die Lösung schnell eine rote Farbe annahm. Das Reaktionsgemisch zeigte im Me_3Si -Bereich folgende Protonensignale: -10.4 Hz [38%, $\text{CH}_2=\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$], -13.8 Hz (27%, Me-N=N-SiMe_3), -15.7 Hz [31% $\text{EtOOC-NH-N=C(OSiMe}_3\text{)-(OEt)}$] sowie -3.5 Hz (4% $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$). Bei sukzessiver Druckminderung (RT) gingen bis ca. 3 Torr alles CH_2Cl_2 und Me-N=N-SiMe_3 ($\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$) über. Dann folgte zwischen 2 und 0.1 Torr praktisch reines $\text{CH}_2=\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$, das durch Vergleich mit authentischem Material⁶⁰⁾ identifiziert wurde.

Versuch 26: Umsetzung von $\text{Me-NH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit EtOOC-N=N-COOEt

4.26 g (22.4 mmol) eines Gemischs der isomeren Methyl-bis(trimethylsilyl)-hydrazine (45% 1,2-Isomeres) wurde in 5 ml CH_2Cl_2 mit 1.58 ml (10.1 mmol, 45%) EtOOC-N=N-COOEt in 3 ml CH_2Cl_2 bei -10°C langsam versetzt. Dann wurde fraktioniert kondensiert. Bei RT/4 bis 0.1 Torr gingen 2.64 g einer Fraktion über, die zu 80 Mol% (11.1 mmol; 90.3%) aus $\text{Me-NH-N}(\text{SiMe}_3)_2$ und 20 Mol% aus $\text{CH}_2=\text{N-N}(\text{SiMe}_3)_2$ bestand.

Dieses Gemisch wurde in einem NMR-Röhrchen mit einem Überschuß EtOOC-N=N-COOEt versetzt (Lsm. = CCl_4) und mehrere Stdn. auf 50°C erhitzt. Den zeitlichen Verlauf der Bildung bzw. des Verschwindens der hauptsächlichen Silylgruppen-haltigen Verbindungen zeigt Abb.1, Kap. B.1.2.2.a, Seite 14. Bei Reaktionsende waren ca. 2.3 Mole Azodicarbonsäureester verbraucht. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigten sich Signale bei -14.9 Hz (einfach trimethylsilylierter Hydra-

zodicarbonsäureester, 61%), -13.3 Hz (breit, 24%) sowie drei weitere Signale (-11.5; -7.5; -5.4 Hz; insgesamt 15%). Des weiteren fanden sich breite Triplet- bzw. Quartettsignale für die Ethylgruppen sowie ein Multiplett bei -291 Hz (10% der Integration des Ethylquartetts). Letztere Signalgruppe findet sich auch bei der Reaktion von $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$ (Versuch 28).

Versuch 27: Umsetzung von $\text{Me}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ mit $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$

Umsatz: 2.85 mmol $\text{Me}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und 4.28 mmol (150%)

$\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$ in je 5 ml CH_2Cl_2 wurden nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) bei -78°C über eine Gabel vereinigt. Reaktion trat jedoch erst bei Aufwärmen auf 0 bis $+5^\circ\text{C}$ unter deutlicher N_2 -Entwicklung ein, wobei die rote einer gelben Farbe wich. An dieser Stelle wurden 1.69 mmol (59%) N_2 getöplert. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei RT entfärbte sich die Lösung, wobei nochmals 0.66 mmol (23%) N_2 entstanden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte folgende Signale (Hz; i-TMS, CCl_4): -14.4 [67.8%, $\text{EtOOC}-\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{OEt})$], -13 (breit 32.2%), breites Quartett und Triplet (Et-Gruppe), sowie kleine Signale bei -165 Hz, -237 Hz (multiplettartig, Reaktionsprodukt von $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$, vgl. Vers. 29) und -419 Hz. Nach Abziehen des Lsm. wurde aus Pentan bei -78°C umkristallisiert. Ein Massenspektrum des Kristallisats zeigte folgende Peaks (m/e): 317(100%), 303(6), 261(54), 248(55) = $\text{EtOOC}-\text{NH}-\text{N}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)(\text{OEt})$, 253(66) = 248-15, 202(34) = Reaktionsprodukt von $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$, 189(20), 187(17) = 202-15 etc.

Versuch 28: Umsetzung von $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ mit $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$

Umsatz: 2.02 mmol $\text{CH}_2=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ und 3.56 mmol (175%)

$\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$ in 3 ml CH_2Cl_2 wurden unter Töplerbedingungen (vgl. Punkt 1.1.) bei RT reagieren gelassen. Nach 18 h (Reaktionsende) hatten sich 1.46 mmol (72.3%) N_2 gebildet. Laut ^1H -NMR-Spektrum waren 3.07 mmol (152%) $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$ verbraucht worden. Im Me_3Si -Bereich zeigten sich folgende Signale: -14.9 Hz [65% $(\text{EtOOC})_2\text{-N}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)]$, -12.9 (26.0%) und -11.4 (9.0%).

Aufarbeitung: Nach Abziehen des Lsm. wurde aus Pentan bei -78°C umkristallisiert. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte neben den bereits erwähnten Me_3Si -Signalen (jetzt in geringerer Menge) und einem breiten Quartett und Triplet für die Et-Gruppen noch ein Multiplettsignal bei -292 Hz (12.5% der Integration des Et-Quartetts). Das Massenspektrum zeigte folgende Massen (m/e ; %): 508(18); 493(7) = 508-15; 449(5) = 493- CO_2 ; 434(8) = 449-15; 348(13); 320(20) = $(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$; 305(11) = 320-15; 261(230!); 248(100) = $(\text{EtOOC})_2\text{-N}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)$; 233(164) = 248-15; 202(90) = $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$.

Versuch 29: Umsetzung von Diazomethan mit $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$

20.0 ml (4.6 mmol) einer Lösung von CH_2N_2 in Et_2O wurden nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) mit 0.72 ml (4.6 mmol) $\text{EtOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOEt}$ in 10 ml Et_2O bei -78°C vereinigt. Beim Aufwärmen trat ab ca. -15°C Reaktion unter N_2 -Entwicklung ein. Nach 2h/RT wurden 4.25 mmol (92%) N_2 getöplert. Nach Abziehen des Et_2O wurde in Et_2O /Pentan (1:2) aufgenommen und auf -78°C gekühlt, wobei ein farbloser Festkörper ausfiel. Sein ^1H -NMR-Spektrum (CCl_4) zeigte neben einem breiten Triplet (-77 Hz) und Quartett (-250 Hz) eine tripletartige Gruppe bei -224 Hz (Verhältnis der Signalgruppen 6:5:1). Das Massenspektrum lieferte einen Molekülpeak bei m/e = 202.

Versuch 30: Umsetzung von $\text{MeN}_2\text{H}_2(\text{GeMe}_3)$ und $\text{MeN}_2\text{H}(\text{GeMe}_3)_2$ mit EtOOC-N=N-COOEt

a. $\text{MeN}_2\text{H}_2(\text{GeMe}_3)$ und EtOOC-N=N-COOEt

Zu 3.8 mmol $\text{MeN}_2\text{H}_2(\text{GeMe}_3)$ (vgl. Versuch 4) in 5 ml CH_2Cl_2 wurden 0.60 ml (3.8 mmol) EtOOC-N=N-COOEt in 3 ml CH_2Cl_2 bei -78°C getropft. Es trat deutliche Gasentwicklung unter sofortiger Entfärbung des Reagenses auf. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Bildung von 62,7 Mol% mono- und 37,3 Mol% di-trimethylgermylsubstituiertem Hydrazodicarbonsäurediethylester (Signale bei -28.4 und -26.4 Hz) an. Nach Abziehen des CH_2Cl_2 wurde in Pentan aufgenommen, wobei EtOOC-NH-NH-COOEt ausfiel (210 mg; 1.19 mmol, 31,3%).

b. $\text{MeN}_2\text{H}(\text{GeMe}_3)_2$ und EtOOC-N=N-COOEt

Umsatz: 1.20 g (4.30 mmol) $\text{Me-NH-N}(\text{GeMe}_3)_2$ und $\text{Me-N}(\text{GeMe}_3)\text{-NH}(\text{GeMe}_3)$ (1:1 Isomerengemisch) in 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C im Laufe einer halben Stunde tropfenweise mit einer Lösung von 0.61 ml (3.90 mmol, 90%) EtOOC-N=N-COOEt in 5 ml CH_2Cl_2 versetzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte neben wenig unumgesetztem Methyl-bis(trimethylgermyl)-hydrazin Signale bei -27.8 Hz [$(\text{EtOOC})_2\text{N}_2\text{H}(\text{GeMe}_3)$], -26.9 Hz [$(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{GeMe}_3)_2$] und -22.6 Hz (Me-N=N-GeMe_3) im Verhältnis 100:19.6:47.0. Das entspricht einer Rohausbeute von 42.6%. Ein weiterer Ansatz zeigte, daß die Signale der beiden isomeren Ausgangshydrazine bei der Reaktion im gleichen Maße abnehmen.

Aufarbeitung: Nun wurde auf ca. -10°C aufgetaut und alles Flüchtige am Hochvakuum abgezogen. Der farblose Rückstand zeigte nun in CH_2Cl_2 im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Signale bei -26.3 Hz und -28.3 Hz im Verhältnis 100:17, sowie ein verbreitertes Triplett einer $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}$ -Gruppe und ein Multiplett der $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ -Gruppe (bestehend aus zwei

Quartetts). Das Verhältnis der Signalgruppen zueinander betrug 8.4 : 6.0 : 3.9. Nach Entfernung des CH_2Cl_2 wurde in 5 ml Pentan aufgenommen, wobei ein farbloser Festkörper ungelöst zurückblieb. Er wurde abfiltriert und durch Vergleich seines IR-Spektrums mit authentischem Material als reiner EtOOC-NH-NH-COOEt erkannt (640 mg = 3.60 mmol). Das Filtrat wurde mit 2 ml Benzol versetzt und die darin enthaltene Menge an $(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{GeMe}_3)_2$ durch Integration zu 3.76 mmol bestimmt.

Das orangefarbene Kondensat des Reaktionsgemisches wurde bei RT durch sukzessive Druckverminderung von 400 auf 20 Torr fraktioniert kondensiert. So konnte eine Hauptfraktion erhalten werden, die zu ca. 85 Mol% aus Me-N=N-GeMe_3 , 10 Mol% $\text{Me}_3\text{GeOGeMe}_3$ und 5 Mol% CH_2Cl_2 bestand. Die darauffolgende Fraktion (RT/30-20 Torr) bestand aus reinem Me-N=N-GeMe_3 (Ausbeute 15-20%).

Charakterisierung:

Me-N=N-GeMe_3 orangefarbene Flüssigkeit, Fp. -41°C bis -38°C
Kp. $25^\circ\text{C}/30\text{-}20$ Torr

<u>Analyse:</u>	%C	%H	%N
ber.:	29.89	7.53	17.43
gef.:	28.59	7.23	17.50

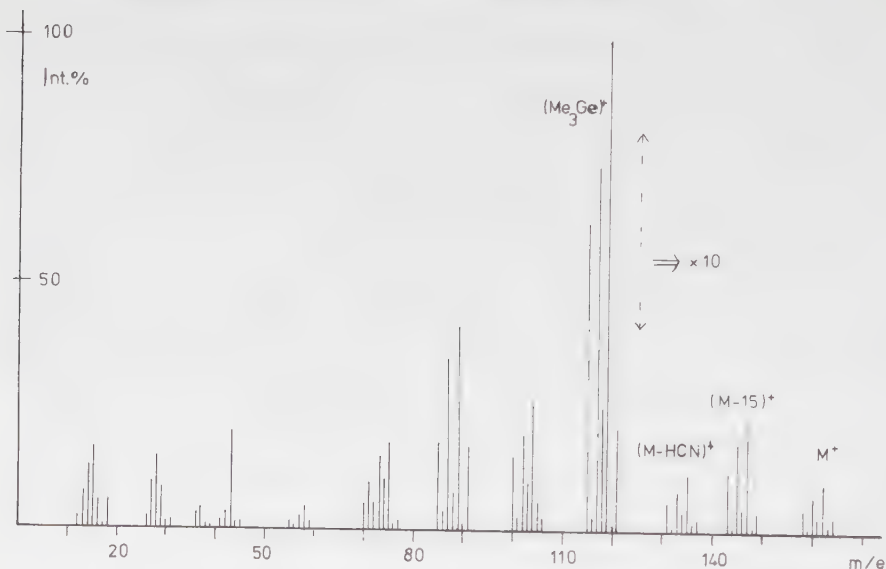
$^1\text{H-NMR-Spektren: (Hz; i-TMS):$

	$\text{Me}_3\text{Ge(S)}$	Me(S)
Lsm. = CH_2Cl_2	-22.5	-238
Lsm. = Et_2O	-21.5	-235
Lsm. = Benzol	-19.1	-236

UV-Spektrum: Der farbgebende, langwelligste Übergang wurde bei 21010 cm^{-1} mit $\epsilon = 8$ (in Pentan) beobachtet.

Auftrittsenergie: $7.26 \pm 0.03\text{ eV}$ (Molekülion)

Abbildung 16: Massenspektrum von Me-N=N-GeMe_3 (70 eV)



Versuch 31: Umsetzung von $\text{Me-NH-N(SnMe}_3)_2$ mit EtOOC-N=N-COOEt

Umsatz: Zu 1,12 g (3.02 mmol) $\text{Me-NH-N(SnMe}_3)_2$ [es enthielt noch 0.40 g (0.75 mmol) $\text{MeN}_2(\text{SnMe}_3)_3$] in 5 ml CH_2Cl_2 wurden nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) bei -78°C portionenweise 0.85 ml (5.42 mmol) EtOOC-N=N-COOEt in 20 ml CH_2Cl_2 gegeben. Es wurde sofort Gas freigesetzt und die Lösung nahm eine schwachgelbe Farbe an. Bei -78°C wurden 1.00 mmol N_2 (33.1% bezogen auf $\text{Me-NH-N(SnMe}_3)_2$ bzw. 26.5% bezogen auf Gesamthydrazinstickstoff) getöplert. Beim Aufwärmen auf -10°C blieb die Lösung gelb und es entwickelten sich nochmals 0.832 mmol (27.6% bzw. 22.1%) Stickstoff.

Aufarbeitung: Bei -10°C wurde am HV alles Flüchtige abkondensiert, wobei neben dem Lsm. eine gelbe Substanz überging, die sich als Diazomethan erwies [Identifikation: UV-Spektrum⁹¹]; $^1\text{H-NMR-Spek-}$

trum⁹²⁾; Umsatz mit p-Nitrobenzoesäure lieferte deren Methyl-
ester Fp. 93-95°C (Lit. 96°C)]. Die Menge an Diazomethan wurde
bestimmt durch Aufkondensieren von Eisessig und Töplern der ent-
standenen N₂-Menge. Daraus ergab sich, daß 1.07 mmol CH₂N₂ (35,4%
bzw. 28,4%) gebildet worden waren. Das Reaktionsgemisch zeigte im
Me₃Sn-Bereich einzig das von (EtO)(Me₃SnO)C=N=N=C(OSnMe₃)(OEt)
stammende Signal (-22.2 Hz mit Schulter bei -21.4 Hz vgl. Versuch
32). Auf Grund der Integration waren pro Mol umgesetzten
Me-NH-N(SnMe₃)₂ 1.14 Mole EtOOC-N=N-COOEt (bezogen auf umgesetzte
Me₃Sn-Gruppen 1.34 Mole) verbraucht worden. Im ¹H-NMR-Spektrum
traten neben den Triplett- und Quartettsignalen für die Et-Grup-
pen keine weiteren signifikanten Signale auf. Bei einem weiteren
Ansatz wurde bei -78°C etwa 40% der obigen EtOOC-N=N-COOEt-Menge
zugetropft. Auch hier hatte sich Diazomethan gebildet (nicht men-
genmäßig bestimmt). Im HV-flüchtigen Anteil dieses Reaktionsgemi-
sches fand sich jedoch eine Substanz mit Signalen bei -154 Hz und
-163 Hz (breit) im Verhältnis 1:1, die durch Zugabe von authenti-
schem Material als Me-NH-NH₂ erkannt wurde.

Versuch 32: Umsetzung von PhN(SnMe₃)-N(SnMe₃)(SiMe₃) mit
EtOOC-N=N-COOEt

Umsatz: 1.92 g (3.8 mmol) Ph-N(SnMe₃)-N(SnMe₃)(SiMe₃) in 5 ml Ben-
zol wurden mit 0.60 ml (3.8 mmol) EtOOC-N=N-COOEt versetzt und bei
RT stehengelassen, wobei im Laufe mehrerer Stunden die blaue Farbe
des Ph-N=N-SiMe₃ auftrat. Nach 16 Stdn./RT waren noch etwa 10% der
Ausgangssubstanz unumgesetzt. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsge-
misches zeigte neben den Signalen der Ausgangsverbindung nur die
des entstandenen Ph-N=N-SiMe₃ und des (EtOOC)₂N₂(SnMe₃)₂.

Aufarbeitung: Nach Abkondensieren des Benzols bis 0.5 Torr ging beim Ziehen am Hochvakuum reines Ph-N=N-SiMe_3 über. Der schwach braungefärbte Rückstand wurde aus $\text{Et}_2\text{O/Pe}$ (2:1) umkristallisiert und lieferte reines $(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{SnMe}_3)_2$ in 70%iger Ausbeute.

Charakterisierung:

$(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{SnMe}_3)_2$ farbloses, feinkristallines Pulver
Fp. 111-115°C

Analyse:	%C	%H	%N
ber.:	28.73	5.63	5.58
gef.:	27.67	5.39	5.63

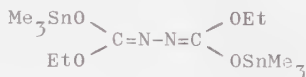
$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (Hz; i-TMS):

T= -5°C	Lsm. = CH_2Cl_2	Lsm. = o-Dichlorbenzol	Int. Verh.
Me_3Sn	-22.1 Hz mit Schulter bei -21.5 Hz	3 Signale bei -28.2 Hz (15.0%) -25.5 Hz (67.5%) -23.4 Hz (17.5%)	9
CH_3	breites Triplett -72 Hz; J=7 Hz	breites Triplett -67 Hz; J = 7 Hz	3
CH_2	breites Quartett -242 Hz; J=7 Hz	breites Quartett -245 Hz; J = 7 Hz	2

In o-Dichlorbenzol trat Koaleszenz aller SnMe_3 -Signale bei 67.5°C bis 70°C ein.

IR-Spektren: Im Doppelbindungsbereich sind zwei Signale zu beobachten: $1670\text{ cm}^{-1}(\text{sst})$; $1690\text{ cm}^{-1}(\text{st})$.

$(\text{EtOOC})_2\text{N}_2(\text{SnMe}_3)_2$ liegt wahrscheinlich als Isomergemisch mit folgender Grundstruktur vor:



Versuch 55: Umsetzung von $\text{PhN}_2(\text{SnMe}_3)_2$ mit EtOOC-N=N-COOEt

1.69 g (2.83 mmol) $\text{PhN}(\text{SnMe}_3)-\text{N}(\text{SnMe}_3)_2$ und 0.52 ml (2.83 mmol) EtOOC-N=N-COOEt wurden in 10 ml Et_2O gelöst und 18 h bei RT im abgeschmolzenen und evakuierten Bombenrohr stehengelassen, wobei die

schwach braungelbe Lösung einen tiefen Brauntön annahm. Es waren 38.1% N₂ entstanden. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte neben wenig noch unumgesetzter Ausgangsverbindung und einem Signal bei -21.6 Hz [(EtOOC)₂N₂(SnMe₃)₂] nur starken, unaufgelösten Untergrund.

Versuch 34: Umsetzung von Tos-N(Me)-NH(SiMe₃) mit NaN(SiMe₃)₂- bzw. LiBu

725 mg (2.66 mmol) TosN(Me)-NH(SiMe₃) in 5 ml Et₂O werden nach Einfrieren und Evakuieren bei -78°C über eine Gabel mit 2.66 mmol NaN(SiMe₃)₂ in 5 ml Et₂O vereinigt (siehe Punkt 1.1.). Es fiel ein farbloser Niederschlag aus (TosNa) und die Lösung wurde rot. Nach Auftauen auf RT waren 18.4% N₂ entstanden. Es wurde am Hochvakuum abgezogen und die Menge der im flüchtigen Anteil enthaltenen Stoffe nach Zugabe von Benzol durch ¹H-NMR-Integration ermittelt:

Tos-N(Me)-NH(SiMe ₃) eingesetzt mmol	HN(SiMe ₃) ₂ erhalt.: mmol(%)	Me-N=N-SiMe ₃ erhalt.: mmol(%)	N ₂ erhalten: mmol(%)
2.66	2.57 (96.6)	2.12 (79.7)	0.489(18.4)

Bei einem in gleicher Weise durchgeführten Ansatz wurde Lithiumbutyl als Base verwendet. Hier waren 20.2% N₂ entstanden. Das HV-Kondensat bestand nur aus Me-N=N-SiMe₃, verunreinigt mit 8.4 Mol% Me₃SiOSiMe₃.

Versuch 35: Umsetzung von Me₃Si-N=N-SiMe₃ mit Dimethylsulfat

Umsatz: 68.2 ml (55.2 mmol) ätherische BSD-Lösung wurden in einem Bombenrohr zusammen mit 5,25 ml (55.2 mmol) Me₂SO₄ ca. 5 Min auf 80°C erhitzt, wobei die Lösung eine tiefrote Farbe annahm und danach sofort abgeschreckt. Es hatten sich 23,8% Stickstoff gebildet.

Aufarbeitung: Nun wurde alles Leichtflüchtige bis 5 Torr abgezogen; zurück blieb eine gelbe Flüssigkeit, die sich nach kurzer Zeit in zwei Schichten trennte. Die obere Schicht zeigte in Benzol Signale bei -203, -197, -192 Hz (Me_2SO_4), sowie im Silylbereich Absorptionen bei -13.6 (10% = $\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_4$), -10.8 (16,5%), -6.7 (47% = $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$) und -4.0 (26.5%) Hz. Die untere Schicht bestand nur aus Thermolyseprodukten des BSD³⁴).

Der leichtflüchtige Teil wurde bis 20 Torr am stehenden Vakuum weitgehend vom Äther befreit. Bei der fraktionierten Destillation dieses Rückstandes konnte zwischen 54 und 72°C/720 Torr eine Fraktion erhalten werden, die ca. 30% Et_2O , 35% Me-N=N-SiMe_3 , 15% $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, 8% weitere silylgruppenhaltige Verbindungen (¹H-NMR-Spektrum in Benzol: -4,1; -10,0;) sowie 12% $\text{MeSO}_4\text{SiMe}_3$ (-17,0 Hz) enthielt. Das Diimin konnte nicht weiter gereinigt werden.

Versuch 36: Umsetzung von Lithium-bis(trimethylsilyl)-methylhydrazid mit Tosylazid

In 14.1 g (72 mmol) $\text{MeN}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$ in 50 ml Äther wurden 45,8 ml (72 mmol) LiBu/Hexan eingetropft und eine Stunde am Rückfluß gehalten. Nun wurden die Lösungsmittel abgezogen, woraus ein gelbes, zähflüssiges Öl resultierte, das in 70 ml Di-n-Butyläther aufgenommen wurde (ein ¹H-NMR-Signal bei -6 Hz in Bu_2O ; i-TMS). Zu dieser Lösung wurden bei -78°C 72.0 mmol TosN_3 in 30 ml Bu_2O im Laufe einer Stunde getropft, was eine dunkelbraune Flüssigkeit ergab, die sich erst beim Auftauen auf RT orangerot färbte. Beim Abziehen der leichtflüchtigen Substanzen wurden mehrere Fraktionen erhalten, deren Gesamtmenge ca. 2 ml betrug. Die Fraktionen zwischen 10 und 2 Torr/RT enthielten jedoch Me-N=N-SiMe_3 nur zu 15 bis 23% neben einer Vielzahl ähnlich flüchtiger Verbindungen, von denen es sich nicht trennen ließ.

Versuche 37,38: Umsetzung von Methyl- bzw. Benzyl-trimethylsilyldiimin mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. NEt_3

Umsatz: Me-N=N-SiMe_3 und $\text{PhCH}_2\text{-N=N-SiMe}_3$ wurden in den aus nachfolgender Tabelle ersichtlichen Mengen in einem kleinen Kölbchen eingefroren und mit einem Körnchen $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ (5 bis 10 mg $\approx$ 0.5 bis 1%) versetzt. Das Kölbchen wurde dann evakuiert und bei RT stehengelassen, wobei die rote Farbe langsam verschwand.

Versuch	Verbindung	mmol	Lsm.	N_2 entstanden %	Reaktionszeit	temp.
37a	Me-N=N-SiMe_3	6.39	5 ml Bu_2O	0.4	2 h	RT
37b	"	6.39	-	0.81	1/2 h	RT
38	$\text{PhCH}_2\text{-N=N-SiMe}_3$	5.24	-	0.22	10 min	RT

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte in jedem Falle die quantitative Bildung der Umlagerungsprodukte $\text{CH}_2\text{=N-NH}(\text{SiMe}_3)$ und $\text{PhCH=N-NH}(\text{SiMe}_3)$ sowie Spuren von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ und wenig $\text{Me}_3\text{Si-O-SiMe}_3$.

Aufarbeitung: Bei den Versuchen 37b und 38 konnten die Umlagerungsprodukte durch einmalige Destillation in Reinausbeuten von 90-95% erhalten werden.

Charakterisierung:

Verbindung	Aussehen	Sdp. °C/Torr	Analysen		
			%C	%H	%N
$\text{CH}_2\text{=N-NHSiMe}_3$	farblose Flsg.	109-111 /720	ber. 41.32 gef. 40.85	10.40 10.21	24.09 23.90
PhCH=N-NHSiMe_3	" "	60-62 /0.01	ber. 62.44 gef. 62.34	8.38 8.36	14.56 14.44

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Hz; i-TMS)

	$\text{SiMe}_3(\text{S})$	CH_2 (Quartett)
Lsm. = Benzol	-8.9	-354.3/-367.7 ^{a)}
Lsm. = CCl_4	-8.5	-353/-383 ^{a)}
Int.-Verh.	9	: 2

a) Nach $\int_A - \int_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)}$ wurden aus den Linien des Dubletts von Dubletts die Schwerpunkte des AB-Systems berechnet. Die Kopplungskonstante beträgt $J = 13$ Hz. Die beiden Signale bei tiefem Feld sind noch mit $J = 1.3$ Hz aufgespalten.

$\text{PhCH=N-NH(SiMe}_3\text{)}$	Ph + CH (M)	NH (S)	$\text{SiMe}_3\text{-(S)}$
Lsm. = CCl_4	-425/-456	-326	-12.5
Int.-Verh.	6	: 1	: 9

Des weiteren wurde eine Lösung von Me-N=N-SiMe_3 in Pentan (= Versuch 37c) mit ca. 80 Mol% NEt_3 versetzt und im abgeschmolzenen NMR-Rohr erhitzt. Nach 2 Stdn. bei ca. 155°C waren noch 56% des Me-N=N-SiMe_3 nicht umgelagert (vgl. Thermolyse von Me-N=N-SiMe_3 , Versuche 39,41).

Versuch 39: Thermolyse von Methyl-trimethylsilyl-diimin

0.5 ml (3.20 mmol) Me-N=N-SiMe_3 in 5 ml Pentan wurden in einem evakuierten Bombenrohr 8 Stdn. auf 170°C erhitzt, wobei die rote Farbe des Diimins völlig verschwand. Es waren 2.4% N_2 entstanden. Nach vorsichtigem Abkondensieren des Pentans wurde das in einer Ausbeute von 95% entstandene $\text{CH}_2=\text{N-NHSiMe}_3$ durch fraktionierte Fiffidestillation isoliert (vgl. Versuch 37).

Versuch 40: Thermolyse von Methyl-trimethylgermyl-diimin

In einem NMR-Rohr wurde eine ca. 1 m Lösung von Me-N=N-GeMe_3 in Benzol 3 h bei 180°C thermolysiert. Das Reaktionsgemischspektrum zeigte folgende Protonensignale: (% bezogen auf insgesamt eingesetzte $\text{Me}_3\text{Ge-Menge}$) -7.6 Hz (Me_4Ge ; 21.5%); -13.0 Hz, -15.5 Hz ($\text{Me-N(GeMe}_3\text{)-NH(GeMe}_3\text{)}$; 7.0 und 7.5%); -14.0 Hz (unbekannt, 10.6%); -16.8 Hz ($\text{Me-NH-N(GeMe}_3\text{)}_2$; 17.7%); -17.9 Hz ($\text{Me}_3\text{Ge-GeMe}_3$ und $\text{Me}_3\text{GeOGeMe}_3$; 17.3%, davon sind laut Ausgangsspektrum 7.0 Integr.% $\text{Me}_3\text{GeOGeMe}_3$), -21.3 Hz (evt. PhGeMe_3 , 15.5%), -22.6 Hz (unbekannt, 2.9%). Im N-Methylbereich wurden mehrere Signale bei -139 bis -158 Hz, bzw. bei -213 Hz beobachtet, die zum Teil den Methyl-bis-(trimethylgermyl)-hydrazinen(-156, -149, -143) zuzuordnen, zum Teil

unbekannt sind. Kondensiert man das Thermolysat bei RT/15 Torr um, so findet man im flüchtigen Anteil alles Me_4Ge sowie die Substanzen mit Signalen bis -14.0 Hz und -22.6 Hz (auch etwas $\text{Me}_3\text{GeGeMe}_3$) und bei -213 Hz. Die restlichen Substanzen reichern sich im Rückstand an.

Versuche 41,42: Kinetik der Thermolyse von Me-N=N-SiMe_3 und Me-N=N-GeMe_3

Zur Messung der Zerfallsgeschwindigkeit wurde eine benzolische Lösung von Me-N=N-SiMe_3 (2.1 m bzw. 0.75 m) bzw. Me-N=N-GeMe_3 (ca.1 m) im abgeschmolzenen NMR-Rohr thermolysiert und die Abnahme des Dimins durch Flächenintegration des CH_3 -N=N-Signals bestimmt. Dabei wurde eine kleine Menge CH_2Cl_2 als interner Standard benutzt.

- 1) Meßwerte zur Thermolyse von Me-N=N-SiMe_3 (Anfangskonzentration 2,1 Mol/l; T = 160°C; vgl. Abbildung 5, Kap.B.2.2.)

Zeit (min)	Me/ CH_2Cl_2	$\log \frac{\text{Co}}{\text{C}_t}$	Zeit	Me/ CH_2Cl_2	$\log \frac{\text{Co}}{\text{C}_t}$
0	0.557	0	121	0.270	0.314
31	0.484	0.060	151	0.208	0.428
61	0.419	0.123	181	0.143	0.591
91	0.345	0.207	211	0.090	0.791

- 2) Meßwerte zur Thermolyse von Me-N=N-SiMe_3 (Anfangskonzentration 0.75 Mol/l; T = 160°C; vgl. Abbildung 5, Kap.B.2.2.)

Zeit (min)	Me/ CH_2Cl_2	$\log \frac{\text{Co}}{\text{C}_t}$	Zeit	Me/ CH_2Cl_2	$\log \frac{\text{Co}}{\text{C}_t}$
0	1.289	0	200	0.641	0.303
15	1.237	0.018	230	0.557	0.364
30	1.15	0.049	260	0.521	0.393
50	1.06	0.085	290	0.406	0.502
70	0.973	0.122	320	0.331	0.579
90	0.925	0.144	350	0.284	0.657
116	0.823	0.195	380	0.257	0.701
144	0.745	0.238	410	0.208	0.791
172	0.686	0.274			

3) Meßwerte zur Thermolyse von Me-N=N-GeMe_3 ($T = 159^\circ\text{C}$, vgl. Abbildung 6, Kap.B.2.2.)

Zeit[min]	$\text{Me/CH}_2\text{Cl}_2$	$\log \frac{C_A}{C_t}$	Zeit	$\text{Me/CH}_2\text{Cl}_2$	$\log \frac{C_A}{C_t}$
0	2.83	0	62	1.115	0.405
9	2.44	0.064	74	1.027	0.440
18	2.134	0.122	86	0.863	0.516
28	1.888	0.176	99	0.716	0.597
38	1.503	0.275	114	0.520	0.736
50	1.4025	0.304	126	0.459	0.790

Versuch 43: Thermolyse von Benzyl-trimethylsilyl-diimin

Umsatz: 11.5 mmol $\text{PhCH}_2\text{-N=N-SiMe}_3$ wurden in 20 ml Pentan in einem evakuierten Bombenrohr bei 90°C in einer halben Stunde vollständig thermolysiert (Verschwinden der roten Farbe). Es wurden 4.58 mmol (39.8%) N_2 getöplert. Die Produktverteilung im Reaktionsgemisch war in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (Toluol, Pentan) wie folgt:

Lsm.	Verbindung	I	II	III	IV	V	VI
Toluol	H _z (i-TMS)	+2.8	-1.0/-5.1	-8.7	-10.8	-12.0	-15.8
	Integr. %	7.7	6.4	23.3	8.8	13.5	16.5
Pentan	H _z (i-TMS)	+3.7	0/-5.3	-8.0	- 9.6	-11.0	-14.3
	Integr. %	8.6	3.9	35.2	2.4	8.0	20.0

Die restlichen Integrationsanteile teilten sich in etwa gleichem Maße auf folgende Signale auf:

Toluol: (H_z; i-TMS): + 9.0 +4.7 +3.7 -13.5 -17.8

Pentan: (H_z; i-TMS): +11.1 +8.6 +5.7 +1.6 -12.3 -18.8

Die Substanz mit dem Signal +8.6 H_z(Pentan) erwies sich als im Ölpumpenvakuum flüchtig.

Aufarbeitung: Die Pentan-Lösung wurde auf -78°C gekühlt, wobei eine farblose Festsubstanz ausfiel, die durch Umkristallisieren aus Pentan gereinigt wurde. Sie erwies sich als $(\text{PhCH}_2)_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$ (I).

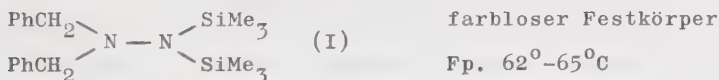
Nun wurde nach Abnehmen der flüchtigen Anteile am Fiffi destilliert, wobei die Verbindungen II, IV, V und VI miteinander bei 50°-70°C/0.01 Torr übergangen. Sie konnten durch ¹H-NMR-spektroskopischen Vergleich mit auf anderem Wege synthetisiertem authentischem Material wie folgt identifiziert werden:

PhCH₂-N(SiMe₃)-NH(SiMe₃) (II), vgl. Versuche 8,9;

PhCH₂-NH-N(SiMe₃)₂ (IV), vgl. Versuch 9; PhCH=N-NH(SiMe₃) (V), vgl. Versuch 38 und PhCH=N-N(SiMe₃)₂ (VI), vgl. Versuch 14. Im Rückstand verblieb III, das als Isomeres zu I erkannt wurde.

Es ließ sich durch Destillation am Fiffi rein erhalten, wobei es bei 125°-130°C/0.01 Torr übergang.

Charakterisierung von I und III:



Analyse: %C %H %N Molgew.

ber. 67.42 8.99 7.86 356.2

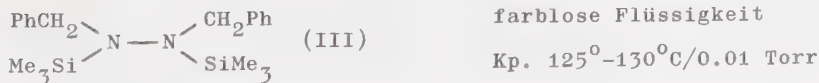
gef. 65.61 8.90 7.99 356 a)

a) massenspektrometrisch

¹H-NMR-Spektren (Hz; i-TMS):

	Me ₃ Si (S)	Ph (S)	CH ₂ (Dublett)
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	+5.4	-440	-244.5 (Aufspaltg. 2.8 Hz)
Int.-Verh.	9	: 5	: 2

Das CH₂-Dublett koalesziert in o-Dichlorbenzol bei 123°C



Analyse: %C %H %N Molgew.

ber. 67.42 8.99 7.86 356.2

gef. 67.98 8.83 8.10 356 a)

a) massenspektrometrisch

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (Hz; i-TMS):

	Ph(S)	$\text{CH}_2(\text{S})$	$\text{SiMe}_3(\text{S})$
Lsm.= CH_2Cl_2	-436	-240	-6.7
Lsm.= CCl_4	-432	-238	-5.4
Int.-Verh.	5	: 2	: 9

Versuch 44: Thermolyse von $\text{Ph-N=N-SiR}'_3$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{OMe}$)

a. 8.04 mmol Ph-N=N-SiMe_3 in 25 ml Cycloheptan wurden im Bombenrohr 48 h auf 200°C erhitzt. Dabei bildeten sich 2.89 mmol (36%) N_2 . Laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ waren noch 24% Diimin unzersetzt. Außerdem zeigten sich folgende Signale [Hz; i-TMS; Cycloheptan (%)]:
 +0.7(4) -1.7(4) -3.3(7) -4.9(8) -5.8(7) -8.0(3) -10.8(8) -13.3(9) -14.1(13) -17.6(4) sowie Integrationsuntergrund.

b. Ph-N=N-Si(OMe)_3 (auch die analysenreine, aus Pentan umkristallisierte Substanz) thermolysierte in ca. 1 m Pentanlösung bei RT im Laufe von 2 Tagen vollständig. Je lösungsmittelfreier die Substanz war, desto ausgeprägter war auch ihre Thermolabilität. So trat beim Auftauen der bei -40°C vom Lösungsmittel befreiten Reinsubstanz ab -10° bis -5°C innerhalb weniger Minuten unter stark exothermer Reaktion vollständige Zersetzung zu einem braungelben Substanzgemisch ein. Der Thermolyseverlauf scheint sehr komplex zu sein, da laut $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ u.a. auch Verbindungen mit Äthylgruppen gebildet wurden. Eine Trennung erwies sich äußerst schwierig.

Versuch 45: Thermolyse von $t\text{Bu-N=N-SiR}'_3$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{OMe}$)

a. $t\text{Bu-N=N-Si(OMe)}_3$: Eine ca. 1 m Lösung von $t\text{Bu-N=N-Si(OMe)}_3$ in Benzol wurde im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen 5 h bei 190°C erhitzt, bis die Lösung völlig farblos war. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte folgende Signale (Hz; i-TMS; Benzol; % bezogen auf eingesetzte $\text{Me}_3\text{C-}$ bzw. $(\text{MeO})_3\text{Si-Menge}$): $t\text{Bu-Bereich}$: -47(breit, 7.5%), -49(3.7%), -53(12.7%), -67.5(2.5%), -69.5(5.2%), Multipletts bei -94 und -282 im Verhältnis 3:1 (Isobuten 20.6%) sowie mehrere weitere Signale und Untergrund. $(\text{MeO})_3\text{Si-Bereich}$: Vielzahl unauflöster Signale von -202 bis -216 Hz; bei -206 Hz tritt ein Signal deutlich hervor (ca. 30%).

b. $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$: Eine Lösung von 2.47 mmol $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ in 5 ml Benzol wurde im Bombenrohr 5 h auf 190°C erhitzt, wobei völlige Entfärbung eintrat. Es hatten sich 1.45 mmol (58.7%) N_2 gebildet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte folgende Signale (Hz; i-TMS; Benzol; % bezogen auf eingesetzte $\text{Me}_3\text{C-}$ bzw. $\text{Me}_3\text{Si-Menge}$): $\text{Me}_3\text{Si-Bereich}$: -6.0(32%), -7.8(11%), -9.4(9%), -11.6(9%) sowie mehrere weitere Signale und Untergrund. $t\text{Bu-Bereich}$: -46.8(breit, 12%), -49.2(5%), -53.0(21%), -59.0(4%), -61.9(18%), -72,6 und -70,3 (zusammen 3%), Multiplett bei -94(Isobuten 16 Mol%) sowie weitere Signale und Untergrund. Durch fraktionierte Kondensation wurden mehrere Fraktionen erhalten, in denen auf Grund massen- und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Befunde einige Bestandteile erkannt werden konnten:

Fraktion 1: 760 bis 35 Torr/RT: hauptsächlich Benzol, $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, Isobuten, $t\text{BuSiMe}_3$ (-47.8 und -0.2 Hz; 1:1) sowie mehrere unbekannte Verbindungen.

Fraktion 2: 35-2 Torr/RT: ähnlich wie Fraktion 1.

Fraktion 3: 2-0.1 Torr/RT: viel PhSiMe_3 (-12.1 Hz) sowie Substanzen mit $m/e = 200$ (enthält Si) sowie $m/e = 112$ (enthält Si).

Fraktion 4: Rückstand: $^t\text{BuN}_2(\text{SiMe}_3)_3$ ($m/e = 304$), $^t\text{Bu}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$ ($m/e = 288$), $^t\text{Bu}_3\text{N}_2(\text{SiMe}_3)$ ($m/e = 272$), $^t\text{BuN}_2\text{H}(\text{SiMe}_3)_2$ ($m/e = 232$; -59.7 Hz/-11.5 Hz; 1:2).

Versuch 46: Thermolyse von $^t\text{Bu-N=N-GeMe}_3$: Produkte und Kinetik

254 mg (1.08 mmol nach Abzug des enthaltenen $\text{Me}_3\text{GeOGeMe}_3$)

$^t\text{Bu-N=N-GeMe}_3$ in 1 ml Benzol wurden in einem evakuierten Bombenrohr auf 120°C erhitzt. Nach 20 Min war Entfärbung eingetreten. Es waren 1.01 mmol (93.5%) N_2 entstanden. Das ca. 2 Std. nach der Reaktion aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Anwesenheit von Isobuten (zwei Multipletts bei -92 bis -96 Hz und -279 bis -288 Hz; Verhältnis 3:1; 47.8%), $\text{Me}_3\text{GeH}^{83)}$ (-10.7, -7.4 Hz; Multi-plett von =Ge-H bei -231 bis -256 Hz, $J = 3.3$ Hz; es waren 8 Linien des zu erwartenden Dezetts klar auszumachen; 49%) sowie $\text{Me}_2\text{CH-CH}_2\text{-GeMe}_3^{84)}$ (-8.7 Hz; Dublett bei -37.1 und -43.7 Hz; Dublett bei -51.4 und -57.2 Hz; Verhältnis 9:2:6). Nach 5-tägigem Stehen war alles $\text{Me}_2\text{C=CH}_2$ und Me_3GeH zu $\text{Me}_2\text{CH-CH}_2\text{-GeMe}_3$ abreagiert, das auf Grund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (siehe oben) und des Massenspektrums identifiziert wurde.

Zur Verfolgung der Geschwindigkeit der Thermolyse wurde eine ca. 1.5 molare Lösung in o-Dichlorbenzol im NMR-Spektrometer thermolysiert und das Verschwinden des Me_3C -Signals durch Integration registriert.

Die Thermolyse verläuft nach 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 12.2 Min ($k_1 = 9.46 \cdot 10^{-4} [\text{sec}^{-1}]$) bei 96.5°C .

Meßwerte zur Kinetik der Thermolyse von $t\text{Bu-N=N-GeMe}_3$ ($T = 96.5^\circ\text{C}$, vgl. Abbildung 7, Kap.B.2.2.)

Zeit (min)	Int.- höhe	$\log \frac{C_0}{C_t}$	Zeit	Int.- höhe	$\log \frac{C_0}{C_t}$	Zeit	Int.- höhe	$\log \frac{C_0}{C_t}$
0	144	0	14	65	0.345	28	29	0.696
1	136	0.025	15	62.8	0.360	29	27.7	0.716
2	128	0.051	16	58	0.395	30	26	0.743
3	117	0.090	17	55	0.418	31	25	0.760
4	118	0.087	18	50.5	0.455	32	23	0.797
5	107	0.127	19	49.2	0.466	33	22	0.816
6	103	0.145	20	47	0.486	34	21.8	0.820
7	99.5	0.160	21	42	0.535	35	19	0.879
8	94	0.185	22	42	0.535	36	18	0.903
9	88	0.214	23	39	0.567	37	18	0.903
10	83	0.239	24	37	0.590	38	17.5	0.915
11	79	0.261	25	35	0.614	39	16.5	0.941
12	74.5	0.286	26	32	0.653			
13	70	0.313	27	31	0.667			

Versuch 47: Umsetzung von Phenyl-trimethylsilyl-diimin mit Trimethylchlorstannan

Ein Gemisch von 2.32 g (11.7 mmol) Me_3SnCl und 2.17 ml (11.7 mmol) Ph-N=N-SiMe_3 wurde ohne Lösungsmittel langsam erwärmt. Ab ca. 80°C destillierte eine Substanz ab, die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als Me_3SiCl erkannt wurde (0.65 ml, 5.17 mmol, 44%). Als nach einer Stunde kein Me_3SiCl mehr überging - das Reaktionsgemisch war inzwischen braun geworden - wurde das unumgesetzte Me_3SnCl am Hochvakuum absublimiert. Der Rückstand bestand aus $\text{Ph}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$, das als einziges Produkt entstanden war. Es wurde bei -78°C aus $\text{Et}_2\text{O/Pentan}$ (1:1) umkristallisiert.

Charakterisierung:

$\text{Ph}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ farbloses Pulver

<u>Analyse:</u>	%C	%H	%N
ber.	51.57	6.73	6.68
gef.	50.68	6.69	6.58

^1H -NMR-Spektrum (Hz; i-TMS)

	Ph(M)	$\text{SiMe}_3(\text{S})$	$\text{SnMe}_3(\text{S})$	
Lsm. = CCl_4	-380 bis -436	-19.0	-22.5	$J_{\text{SnCH}} = 57.5/58.9 \text{ Hz}$
Int.-Verh.	10	:	9	:

Dann wurde der gleiche Versuch mit 10.8 mmol der Reaktanden bei RT ohne Lsm. durchgeführt, wobei ein Druck von 1 Torr eingehalten wurde (Abkondensieren des Me_3SiCl). Nach 24 Std. hatten sich bereits 15% $\text{Ph}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ gebildet.

Versuch 48: Umsetzung von $\text{R-N=N-ER}'_3$ ($\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$; $\text{ER}'_3 = \text{SiMe}_3, \text{Si(OMe)}_3, \text{GeMe}_3$) mit Me_3SnCl

Im NMR-Rohr wurden ca. 1-2 m Lösungen von $\text{R-N=N-ER}'_3$ ($\text{R} = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$; $\text{ER}'_3 = \text{SiMe}_3, \text{Si(OMe)}_3, \text{GeMe}_3$) mit etwa äquimolaren Mengen Me_3SnCl solange erhitzt, bis Reaktion eintrat. Folgende Übersicht faßt die Ergebnisse zusammen:

$\text{R-N=N-ER}'_3$	Lsm.	Bedingungen	Beobachtungen
Me SiMe_3	Benz.	10min/70°C	ca. 70% $\text{CH}_2=\text{N-NH(SiMe}_3)$; kein Me_3SiCl
Me GeMe_3	CH_2Cl_2	45min/100°C	mehrere Signale (ca. 10) von -11 bis -24 Hz, kein Me_3GeCl
${}^t\text{Bu SiMe}_3$	Tol.	1 h/80°C	Zerstörung der ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe, kein Me_3SiCl
${}^t\text{Bu Si(OMe)}_3$	Benz.	30min/70°C	Zerstörung der ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe, ca. 70% Isobuten
${}^t\text{Bu GeMe}_3$	Benz.	4 h/50°C	vollständige Zerstörung der ${}^t\text{Bu}$ -Gruppe, ca. 40% Isobuten, möglicherweise Bildung einer kleinen Menge Me_3GeCl

Versuch 49: Umsetzung von Methyl-trimethylsilyl-diimin mit Diethyl-trimethylstannyl-amin

Umsatz: 4.95 mmol Me-N=N-SiMe_3 und 4.95 mmol $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$ wurden in 5 ml Benzol im evakuierten Bombenrohr 2 Tage bei RT stehengelassen, bis die rote Farbe verschwunden war (bei 60°C war die Reaktion bereits nach einer Stunde beendet). Es hatten sich 3.2% N_2 entwickelt.

Aufarbeitung: Bei der fraktionierten Destillation ging bei 50 Torr bis zu einer Temperatur von 60°C alles Et_2NH sowie wenig $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, Me_3SnOH und $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$ über. Die Hauptmenge des als einzigen Produkts entstandenen $\text{CH}_2=\text{N-N}(\text{SiMe}_3)(\text{SnMe}_3)$ folgte bei $60^\circ\text{C}/5$ bis 1 Torr. Es wurde nach Redestillation in einer Ausbeute von 70-75% erhalten.

Charakterisierung:



<u>Analyse</u> :	%C	%H	%N
ber.	30.13	7.23	10.04
gef.	31.23	7.81	9.53

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Hz; i-TMS):

	$\text{SiMe}_3(\text{S})$	$\text{SnMe}_3(\text{S})$	CH_2 (Quartett 1:3:3:1)
Lsm. = CCl_4	-7.1	-21.4	-364.8/-395.2 ^{a)}
Lsm. = Benzol	-16.3	-13.2	-
Int.-Verh.	9	:	9 : 2

a) Berechnete Verbindungen der CH_2 -Protonen nach

$$\mathcal{J}_A - \mathcal{J}_B = \sqrt{(\nu_4 - \nu_1)(\nu_3 - \nu_2)}$$

Versuch 50: Umsetzung von $R-N=N-ER'_3$ ($R = Ph, Me, {}^tBu$; $ER'_3 = SiMe_3, Si(OMe)_3, GeMe_3$) mit Me_3SnNet_2

Im abgeschmolzenen NMR-Rohr wurden ca. 1-2 m Lösungen von $R-N=N-ER'_3$ ($R = Ph, Me, {}^tBu$; $ER'_3 = SiMe_3, Si(OMe)_3, GeMe_3$) mit etwa äquimolaren Mengen Me_3SnNet_2 solange erhitzt, bis Reaktion eintrat. Folgende Übersicht faßt die Ergebnisse zusammen:

$R-N=N-ER'_3$	Lsm.	Bedingungen	Beobachtungen
Ph $SiMe_3$	ohne	2d/100°C	ca.60% Diimin unumgesetzt, 7 Signale von -1.3 bis -27.3 Hz (CCl_4)
Me $GeMe_3$	CH_2Cl_2	16h/RT	vollständiger Verbrauch von Me_3SnNet_2 , 60-70%ige Bildung von Me_3GeNet_2 , viele Signale von -16 bis -22 Hz
tBu $SiMe_3$	Benz.	4h/90°C	vollständige Zerstörung der Me_3C -Gruppe, ca.40% Isobuten, kein Me_3SiNet_2
tBu $Si(OMe)_3$	Benz.	4h/70°C	vollständige Zerstörung der Me_3C -Gruppe, ca. 60% Isobuten
tBu $GeMe_3$	Benz.	16h/60°C	ca. 70% Isobuten, eventuell Bildung einer geringen Menge Me_3GeNet_2

Versuch 51: Umsetzung von Methyl-tris(trimethylstannyl)-hydrazin mit Tosylchlorid

Umsatz: 1.98 g (3.70 mmol) $MeN_2(SnMe_3)_3$ in 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C mit 0.70 g (3.67 mmol) $TosCl$ versetzt und nach Einfrieren und Evakuieren langsam auftauen gelassen. Reaktion unter N_2 -Entwicklung setzte ab -35 bis -30°C ohne Farbveränderung ein. Nach Auftauen auf RT waren 3.46 mmol (93.5%) N_2 entstanden.

Aufarbeitung: Es wurde bei RT am HV abkondensiert. Dabei gingen neben dem Lsm. nur Me_3SnCl (-36.6 Hz in CH_2Cl_2 ; -17.8 Hz in Benzol)

und Me_4Sn (-3.8 Hz in CH_2Cl_2 ; -3.1 Hz in Benzol) über. Die nach Zusatz von Toluol durch ^1H -NMR-Integration bestimmten Mengen betrugen 3.62 mmol (97.8%) Me_3SnCl bzw. 0.63 mmol (17.0%) Me_4Sn . (Bei einem weiteren, ohne Lsm. durchgeführten Ansatz betrug laut ^1H -NMR-Integration des Reaktionsgemischs die Ausbeute an Me_4Sn 26 Mol%.) Der Rückstand zeigte nur ein Me_3Sn -Signal bei -30.1 Hz (CH_2Cl_2) sowie ein Singulett bei -142 Hz und ein Quartett im Aromatenbereich im Verhältnis 10.0:3.0:4.0. Hierbei handelt es sich um fast reines TosSnMe_3 ⁹⁵).

Versuch 52: Umsetzung von Methyldiimin mit $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$

Aus $\text{Me-NH-OH}\cdot\text{HCl}$ und $\text{H}_2\text{N-OSO}_3\text{H}$ wurde nach einer Literaturvorschrift¹¹⁾ Me-N=N-H erzeugt und durch dreimaliges schnelles Umkondensieren weitgehend von H_2O befreit. Zuletzt wurde es auf einen geringen Überschuß $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$ bei -196°C aufkondensiert. Beim raschen Auftauen der zusammenkondensierten Phase auf -78°C trat rasche Gasentwicklung unter Verschwinden der gelben Farbe des Me-N=N-H auf. Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs in Pentan zeigte dann auch nur unverbrauchtes $\text{Et}_2\text{NSnMe}_3$ (-9.6 Hz) sowie durch noch im Me-N=N-H vorhandenen H_2O entstandenes Me_3SnOH (-10.9 Hz) im Verhältnis 1:1. Me-N=N-H schien sich in bekannter Weise¹¹⁾ in CH_4 und N_2 zersetzt zu haben, da keine weiteren Signale zu beobachten waren.

Versuche 53-55 Umsetzung von Organyl-trimethylsilyl-diiminen mit Sauerstoff

Umsatz: Durch die reinen Verbindungen R-N=N-SiMe_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) bzw. ihre Lösung wurde ein langsamer, scharf mit P_2O_5 getrockneter Luftstrom geleitet, bis die Farbe verschwunden war.

Versuch	R	mmol	Lsm.	Reaktions-	
				zeit	Temp.
53	R = Me	12.8	ohne	3 Stdn.	RT
54	R = ^t Bu	5.06	15 ml Pentan	48 Stdn.	RT
55	R = Ph	10.8	ohne	48 Stdn.	RT

Im Falle des Ph-N=N-SiMe_3 konnte nach der angegebenen Zeit keine Abreaktion festgestellt werden; der Versuch wurde abgebrochen. Trotz intensiver Trocknung des Luftstroms war neben den Organyl-trimethylsilyl-peroxiden immer etwas $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ entstanden, im Falle von $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ außerdem ca. 20% einer unbekannten Verbindung mit einem ${}^1\text{H-NMR}$ -Signal von -64.8 Hz in Benzol. Diese Verunreinigungen ließen sich jedoch, da sie leichter (für $\text{R} = \text{Me}$ schwerer) flüchtig waren als R-O-O-SiMe_3 , durch mehrmaliges Umkondensieren bei RT entfernen. Die Reinausbeuten lagen wegen der Trennschwierigkeit bei 15 - 20%.

Charakterisierung:

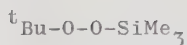
Me-O-O-SiMe_3 farblose Flüssigkeit, Kp. $60-65^\circ\text{C}/760$ Torr

<u>Analyse:</u>	%C	%H	Molgew.
ber.	39.96	10.06	120.12
gef.	39.81	10.17	$120^{\text{a)}}; 116^{\text{b)}}$

a) massenspektrometrisch b) oxidimetrisch
durch Jodometrie (vgl. Punkt 1.2.)

${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Hz; i-TMS)

	Me(S)	$\text{SiMe}_3\text{(S)}$
Lsm. = Pentan	-227	-7.8
Lsm. = Benzol	-220	-9.8
Lsm. = CCl_4	-227	-9.0
Int.-Verh.	1	: 3



farblose Flüssigkeit $71^\circ\text{--}73^\circ\text{C}/100\text{ Torr}$

Analyse: %C %H Molgew.

ber. 51.80 11.18 162.21

gef. 52.69 11.57 162^{a)}

a) massenspektrometrisch

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Hz; i-TMS)

	$^t\text{Bu(S)}$	$\text{SiMe}_3(\text{S})$
Lsm. = Pentan	-	- 8.1
Lsm. = Benzol	-70.1	-11.3
Int.-Verh.	1	: 1

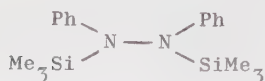
Versuch 36: Umsetzung von Ph-N=N-SiMe_3 mit Lithiumphenyl

Umsatz: 1.50 ml (8.09 mmol) Ph-N=N-SiMe_3 in 15 ml Et_2O und 8.1 mmol PhLi (5.7 ml einer 1.43 molaren Et_2O -Lösung) in 10 ml Et_2O wurden nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) über eine Gabel bei -78°C zusammengegeben. Nach einer halben Stunde war die blaue Farbe des Diimins verschwunden. Es waren 2.64 mmol (32.6%) N_2 entstanden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte ein Signal bei -14.5 Hz (33.4%; PhSiMe_3) und -17.8 Hz (66.6%; $\text{Ph}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)\text{Li}$; breites Signal). Nun wurden 1.05 ml (8.35 mmol) Me_3SiCl bei RT zugesetzt, wobei sofort farbloses LiCl ausfiel. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte nun Signale bei -18.1 Hz ($\text{Ph}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$) und -14.5 Hz (PhSiMe_3) im Verhältnis 5.8:1.

Aufarbeitung: Nach 3 Stdn. bei RT wurde vom LiCl abfiltriert und am Hochvakuum destilliert. In der Schutzfalle fand sich neben $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ alles PhSiMe_3 , das durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material⁸⁸⁾ identifiziert wurde. Bei $120^\circ\text{--}125^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$ ging dann praktisch rückstandslos eine farblose

Flüssigkeit über, die im Fiffi erstarrte ($\text{Ph}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$).

Charakterisierung:



farbloser Feststoff, Fp. $111^\circ\text{--}112^\circ\text{C}$
Kp. $120^\circ\text{--}125^\circ\text{C}/0.01$ Torr (vgl. l.c.70)

Analyse:	%C	%H	%N
ber.	65.91	8.54	8.54
gef.	64.54	8.33	8.50

^1H -NMR-Spektren (Hz; i-TMS):

	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{S})$	$\text{Ph}(\text{M})$
Lsm. = Benzol	-14.5	-
Lsm. = Et_2O	-18.1	-
Lsm. = CCl_4	-18.5	-398 bis -438
Int.-Verh.	9	: 5

Versuch 57: Umsetzung von Ph-N=N-SiMe_3 mit Lithiummethyl

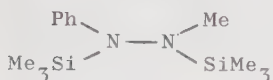
Umsatz: 2.0 ml (13.4 mmol) Ph-N=N-SiMe_3 in 15 ml Et_2O und 22 ml (13.4 mmol) einer ätherischen MeLi -Lösung wurden nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) bei -78°C über eine Gabel zusammengegeben. Nach einer halben Stunde war die Reaktion unter völliger Entfärbung beendet. Es hatten sich 4.54 mmol (33.7%) N_2 gebildet. Das ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte folgende Signale: ± 0 Hz (22%, Me_4Si); -7.5 Hz (46.4% $\text{PhN}_2\text{Me}(\text{SiMe}_3)\text{Li}$); -15.1 Hz (9.5%, PhSiMe_3) und -17.8 Hz [22.1%, $\text{Ph}_2\text{N}_2\text{Li}(\text{SiMe}_3)$]. Nun wurden 1.75 ml (14.0 mmol) Me_3SiCl zugegeben und 3 Stdn. bei RT reagieren gelassen.

Aufarbeitung:

Nach Abfiltrieren vom gebildeten LiCl wurde alles Flüchtige am HV abgezogen. Es bestand neben dem Lösungsmittel aus Me_4Si , PhSiMe_3

und überschüssigem Me_3SiCl (NMR-spektroskopische Identifikation). Nun wurde am Fiffi fraktioniert destilliert, wobei bei $80^\circ\text{--}85^\circ\text{C}/0.01$ Torr eine kleine Menge reines $\text{Ph}(\text{SiMe}_3)\text{N-N}(\text{SiMe}_3)\text{Me}$ überging. Bis $120^\circ\text{C}/0.01$ Torr destillierte dann ein Gemisch aus $\text{Ph}(\text{SiMe}_3)\text{N-N}(\text{SiMe}_3)\text{Me}$ und $\text{Ph}_2\text{N}_2(\text{SiMe}_3)_2$ (vgl. Versuch 56) über.

Charakterisierung:



farblose Flüssigkeit Kp. $80^\circ\text{--}85^\circ\text{C}/0.01$ Torr

<u>Analyse:</u>	%C	%H	%N
ber.	58.58	9.83	10.56
gef.	59.07	10.03	10.71

^1H -NMR-Spektren (Hz; i-TMS)

	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{S})$	$\text{Me}_3\text{Si}(\text{S})$	$\text{Me}(\text{S})$	$\text{Ph}(\text{M})$
Lsm. = Benzol	-5.0	-17.2	-155	-
Lsm. = Et_2O	-6.3	-21.3	-	-
Lsm. = Pentan	-6.1	-20.7	-165	-390 bis -445
Lsm. = CCl_4	-6.0	-20.9	-165	-385 bis -438
Int.-Verh.	9	:	9	:

Versuch 58: Umsetzung von Me-N=N-SiMe_3 mit Lithiummethyl

Die Reaktanden wurden unter Töplerbedingungen (vgl. Punkt 1.1.) bei -78°C in 0.2 bis 0.5 molaren Et_2O -Lösungen zusammengegeben. Die Tabelle zeigt, wie sich die Produktausbeuten an Me_4Si , $\text{CH}_2=\text{N-NH}(\text{SiMe}_3)$ und N_2 mit der zugesetzten Menge an LiMe ändern.

LiMe % zugesetzt	Reaktions- zeit temp.	N ₂ % entstanden	Me ₄ Si %	CH ₂ =N-NH(SiMe ₃) %
8.4	1 Std. / RT	11.4	10.5	99.5
10	1 Std. / RT	13.2	11	89
25	Nach 2 h / -78°C rasch b. Auftauen	50.6	54	46
50	2 Std. / -78°C	95.2	?	?
80	1 Std. / -78°C	97.3	100	0
100	15 min / -78°C	96.5	100	0

Versuche 59-61 Umsetzung von R-N=N-SiMe₃ (R = Me, Ph, ^tBu) mit Trimethylbor

Umsatz: Gleiche Molmengen R-N=N-SiMe₃ (R = Ph, Me, ^tBu) und Me₃B wurden in CH₂Cl₂ im evakuierten Bombenrohr zur Reaktion gebracht.

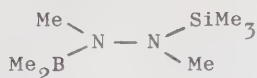
Versuch	Reaktand	mmol	mlCH ₂ Cl ₂	Reaktions- bedingungen	%N ₂ entstanden	Umsatz
59	R = Me	11.7	10	1h / RT	0.62	vollstdg.
60	R = Ph	12.2	10	3.5h/60°C	3.5	vollstdg.
61	R = ^t Bu	12.2	10	18h /80°C	0.82	kein

Im Falle von R = Me (nicht R = ^tBu, Ph) wurde bei -78°C das Ausfallen einer gelben Substanz beobachtet (-die überstehende Lösung war schwach gelb-) die sich jedoch ab -50°C zur roten Ausgangsverbindung (Me-N=N-SiMe₃) zersetzte. Der Vorgang ließ sich reversibel beim Abkühlen und Wiederauftauen wiederholen. Erst bei RT erfolgte langsame Abreaktion, die Lösung wurde farblos. Im Falle R=Ph mußte 3.5 h auf 60°C erhitzt werden, um Abreaktion unter Bildung eines braunen Reaktionsgemischs zu erzielen. Bei R=^tBu wurde nach 18-stündigem Erhitzen auf 80°C abgebrochen, da kein Umsatz zu beobachten war.

Aufarbeitung: Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels wurde destilliert, wobei für R=Me das als einziges Produkt entstandene

(Me₂B)MeN-NMe(SiMe₃) bei 50⁰-52⁰C/20 Torr in Reinausbeuten von 92% überging. Für R = Ph war ein Isomerengemisch, bestehend aus 69% PhNMe-N(SiMe₃)(BMe₂) (I) und 31% PhN(BMe₂)-NMe(SiMe₃) (II) als einziges Produkt entstanden. Durch scharfes Ziehen am Hochvakuum konnte das schwerer flüchtige I (Kp. 55⁰-60⁰C/0.01 Torr) im Rückstand rein erhalten werden, während II nur im Gemisch mit I (Fraktion 40⁰C bis 55⁰C/0.01 Torr) überdestilliert werden konnte.

Charakterisierung der erhaltenen Produkte:



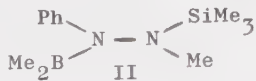
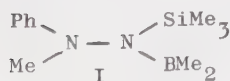
farblose Flüssigkeit, Kp. 50⁰-52⁰C/20 Torr

<u>Analysen:</u>	%C	%H	%N
ber.	48.83	12.29	16.27
gef.	50.75	12.22	16.09

¹H-NMR-Spektren (Hz; i-TMS)

	Me(S)	Me(S)	Me ₃ Si(S)	Me ₂ B
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	-172	-158	-2.5	-14 (Singulett)
Lsm. = Benzol	-165	-152	-3.3	-30/-23 (Dublett)
Int.-Verh.	1	: 1	: 3	: 2

In o-Dichlorbenzol koaleszierten die Me₂B-Signale bei 154⁰C.



farblose Flüssigkeiten

I: Kp. 55⁰-60⁰C/0.01 Torr

II+I: Kp. 40⁰-55⁰C/0.01 Torr

<u>Analysen:</u>	%C	%H	%N
ber.	61.53	9.89	11.96
für I gef.	61.32	9.62	11.57
für II+I gef.	-	-	11.48

¹H-NMR-Spektren (Hz; i-TMS)

I	Me(S)	Me ₃ Si(S)	Ph(M)	Me ₂ B(Dublett)
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	-175	-20.1	-395/-440	-12.2/-24.7
Int.-Verh.	3	: 9	: 5	: 6

II	Me(S)	Me ₃ Si(S)	Ph	Me ₂ B(Dublett)
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	-165	-4.1	Multipl.	-13.9/-31.5
Int.-Verh.	1	: 3	:	2

¹¹B-NMR-Spektren: siehe Seite 106

Versuch 62: Umsetzung von Ph-N=N-SiMe₃ mit Methanol

a. Umsatz: Auf 1.34 ml (7.23 mmol) Ph-N=N-SiMe₃ in 2 ml Toluol wurden 154.9 mg (4.81 mmol = 2/3 des Ph-N=N-SiMe₃) MeOH bei -196°C kondensiert. Beim Auftauen auf -78°C setzte heftige Reaktion ein, wobei sich 4.70 mmol (65.9% bezogen auf Ph-N=N-SiMe₃; 97.7% bezogen auf MeOH) N₂ bildeten. Das Reaktionsgemisch zeigte folgende ¹H-NMR-Signale (in Toluol, Hz, i-TMS): -5.5 Hz (69% = MeOSiMe₃), -14.5 Hz (17% = Ph₂N₂H(SiMe₃)), -19.3 Hz (14% = Ph-N=N-SiMe₃) sowie -197 Hz (Me-O-SiMe₃).

Aufarbeitung: Durch Ziehen und leichtes Anfonen am Hochvakuum ging alles Flüchtige einschließlich unzersetztem Ph-N=N-SiMe₃ über. Der farblose Rückstand bestand aus fast reinem Ph₂N₂H(SiMe₃).

Charakterisierung:

Ph₂N₂H(SiMe₃) farbloses Pulver

N-Gehalt: ber.: 10.93%; gef.: 10.34%

¹H-NMR-Spektrum (Hz; i-TMS):

	Ph(M)	NH(S)	Me ₃ Si(S)
Lsm. = CCl ₄	-391/-438	-321	-20.4
Int.-Verh.	10.1	: 1	: 9

b. Bei einem weiteren Ansatz wurden auf 5.36 mmol Ph-N=N-SiMe_3 in 25 ml CH_2Cl_2 5.36 mmol MeOH aufkondensiert und nach Evakuieren auf -78°C aufwärmen gelassen. Erst bei Temperaturerhöhung auf -60°C wurde die Lösung gelb (Ph-N=N-H), wobei jedoch bereits N_2 -Entwicklung auftrat. Bei ca. -40°C war die Lösung dann entfärbt. Es hatten sich 4.72 mmol (88.1%) N_2 gebildet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte außerdem die Bildung von 91% MeOSiMe_3 , 9% $\text{Ph}_2\text{N}_2\text{H(SiMe}_3)$ (vgl.oben) und 80% Benzol.

Versuch 63: Umsetzung von Me-N=N-SiMe_3 mit Methanol

Umsatz: Die angeführten Molmengen Me-N=N-SiMe_3 und MeOH wurden unter Töplerbedingungen (vgl. Punkt 1.1.) zusammengegeben.

Nr.	$\text{MeN}_2\text{SiMe}_3$	MeOH	Lsm.	entstand.Gasmenge ^{a)}	getöplert
	mmol	mmol	ml	mmol%	bei $^\circ\text{C}$
I	3.97	3.97	-	7.61 (192)	-78
II	1.56	3.12	Tol.5ml	3.03 (194)	-78
III	2.30	3.28 ^{b)}	Pent.40ml	3.32 (144)	-196

a) bezogen auf eingesetztes Diimin

b) MeOH war mit katalytischer Menge HCl versetzt.

Bei I war die Reaktion bei -78°C in wenigen Minuten beendet, das Gemisch war farblos. Bei II reagierte das Gemisch bei -78°C innerhalb von 20-30 min zu einer gelben Lösung (Me-N=N-H) ab, die sich jedoch laufend unter Gasentwicklung zersetzte. Beim Auftauen auf RT trat rasch Entfärbung ein. Bei III (katalytische Menge HCl) wurde das Reaktionsgemisch bei -105°C innerhalb einer halben Stunde gelb, wobei sich schon deutlich Gas entwickelte. Beim langsamen Auftauen auf -80°C (4 Stdn.) wurde die Lösung farblos. Nach Mengenbestimmung der entstandenen Gase ($\text{N}_2 + \text{CH}_4$) zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in allen Fällen die Bildung einzig von MeOSiMe_3 an.

Versuch 64: Umsetzung von $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ mit Methanol

4.94 mmol $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ und 5.50 mmol MeOH in jeweils 15 ml CH_2Cl_2 wurden nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) bei -78°C über eine Gabel zusammengegeben. Die Lösung war jedoch erst nach 40-stündigem Rühren bei RT entfärbt, ohne daß eine (gelbe) Zwischenfarbe zu bemerken gewesen wäre. Es hatten sich 4.54 mmol (91.9%) N_2 gebildet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte als einzige silylhaltige Verbindung MeOSiMe_3 (-5,5; -204 Hz ; 3:1), sowie eine Reihe von Signalen im $t\text{Bu}$ -Bereich (Hz; i-TMS, CH_2Cl_2): -51 (26%); -57 (32%); -61,5 (12%); -63 (12%); -70 (12%); -77 (6%); insgesamt 91% des Trimethylsilylsignals. Beim Abziehen hinterblieb kein Rückstand: Das Kondensat lieferte wiederum obiges $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

Versuch 65: Umsetzung von Ph-N=N-SiMe_3 mit Diphenylborbromid

Umsatz: Zu 1.0 g (5.60 mmol) Ph-N=N-SiMe_3 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden unter Töplerbedingungen (vgl. Punkt 1.1.) 1.37 g (5.60 mmol) Ph_2BBBr in 10 ml CH_2Cl_2 bei -78°C gegeben. Ab ca. -60°C färbte sich das Gemisch rot und ab ca. -10°C fiel ein gelber Niederschlag aus. Nach Aufwärmen auf RT war die überstehende Lösung schwach gelb gefärbt.

Aufarbeitung: Es wurde kurz auf -79°C gekühlt und dann rasch abgefrittet. Der Niederschlag wurde je zweimal mit Et_2O und Pentan gewaschen. Die abfiltrierte Lösung enthielt nur Me_3SiBr und eine Verbindung mit einem $^1\text{H-NMR}$ -Signal von -45 Hz (8%). Der Niederschlag, der aus reinem $(\text{Ph-N=N-BPh}_2)_2$ bestand, konnte in Ausbeuten von $\geq 93\%$ isoliert werden.

Charakterisierung:

$(\text{Ph-N=N-BPh}_2)_2$ gelbes Pulver, Fp. $159\text{--}160^\circ\text{C}$ (Zers.)
einzig in CH_2Cl_2 (CHCl_3), und auch darin nur
schlecht löslich

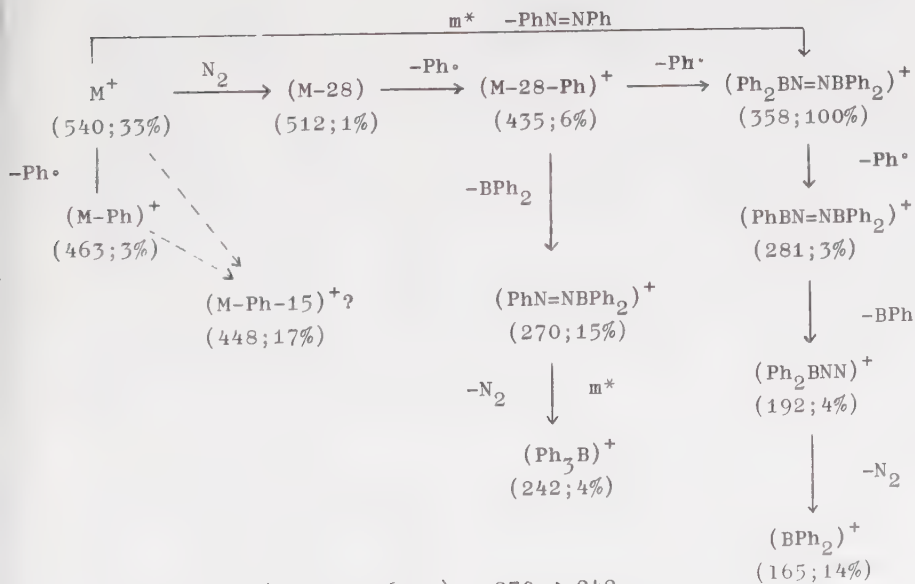
Analyse:	%C	%H	%N	Molgew.
ber.	80.02	5.56	10.37	540.32
gef.	77.29	5.44	9.85	540 ^{a)} , 554 ^{b)}

a) massenspektrometrisch

b) dampfdruckosmometrisch in CHCl_3

UV-Spektrum: Der langwelligste Übergang erscheint bei 25430 cm^{-1}
mit $\xi = 450 \text{ (1/Mol.cm)}$.

Massenspektrum: Das bei 70 eV aufgenommene Massenspektrum legt folgenden Zerfall (auszugsweise) nahe (unter den jeweiligen vorgeschlagenen Ionen sind in Klammern die Massen höchster Isotopenhäufigkeit sowie deren relative Intensität bezogen auf $m/e \text{ } 358 = 100\%$ angegeben; die Isotopenmuster stimmen mit den vorgeschlagenen Ionen überein):



$m^*(\text{gef.}): 216.9 \text{ (ber.: } 216.90) \quad 270 \rightarrow 242$
 $m^*(\text{gef.}): 237.5 \text{ (ber.: } 237.34) \quad 540 \rightarrow 358$

Versuch 66: Umsetzung von $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ mit Diphenylborbromid

Umsatz: Zu x mmol $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ in x bis 2 x ml Lösungsmittel (CH_2Cl_2 , Pentan, THF) wurden im Laufe einer halben Stunde bei RT x mmol Ph_2BBr in x/2 ml Lösungsmittel getropft. Es spielte dabei keine Rolle, ob zum $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ Ph_2BBr getropft wurde oder umgekehrt. In CH_2Cl_2 und THF (nicht in Pentan) nahm die Lösung langsam eine gelbe Färbung an und es fiel (nicht aus THF, sofort aus Pentan) ein gelber Niederschlag aus. Als einziges Me_3Si -haltiges Produkt war Me_3SiBr entstanden ($^1\text{H-NMR}$ -Signale: CH_2Cl_2 -36.1 Hz, Pentan -35 Hz, THF -37.2 Hz).

Ansatzgröße mmol	Lsm. ml	Reaktions- zeit	temp.	N_2 gebildet %
4.80	10 ml CH_2Cl_2	1/2 h	RT	-
5.21	15 ml CH_2Cl_2	1/2 h	RT	1.08
4.80	10 ml Pentan	1-1.5 h	RT	0.94
4.80	20 ml THF	2 d	RT	-

Aufarbeitung: Die entstandenen Niederschläge wurden abfiltriert und am Hochvakuum vom Flüchtigen befreit. Im Falle des THF-Ansatzes verblieb nach Abziehen des Lösungsmittels eine gelbe Festsubstanz. Die Ausbeuten waren durchweg größer als 90%.

Charakterisierung der festen Produktgemische

$(t\text{Bu-N=N-BPh}_2)_2$ nur in CH_2Cl_2 und THF schlecht bis mäßig lösliches gelbes Pulver.

Analysen der Produktgemische

	%C	%H	%N
ber.	76.84	7.66	11.20
dargestellt in CH_2Cl_2	gef. 75.58	7.51	11.33
dargestellt in Pentan	gef. 74.24	7.21	11.08

Dampfdruck-osmometrische Bestimmungen des Molekulargewichts ($M=500$; Messung in CHCl_3) lieferten zu niedrige Werte, wobei der Molgewichtswert einer jeweils gleichen Lösung von Messung zu Messung abnahm (gefundene Werte: 444,412 bzw. 452,383,353; vgl. auch Umwandlung in CHCl_3 -Lösung, weiter unten). Ein Massenspektrum konnte nicht erhalten werden.

^1H -NMR-Spektren der Produktgemische (Hz; i-TMS; Lsm. = CH_2Cl_2)

Im ^tBu -Bereich wurden 5 Singulettts gefunden, die sich aus 3 Signalgruppen zusammensetzten, deren prozentuale Verteilung stark vom Lösungsmittel, in dem das Produktgemisch hergestellt worden war, abhing. Das Integrationsverhältnis des Phenylmultipletts (-383 bis -458 Hz) und der Summe der ^tBu -Singulettts betrug 10:9 (vgl. auch Abbildung 8 in B.3.1.2.).

Signalgruppen im ^tBu -Bereich (Hz; i-TMS)	Int.- Verh.	Integr.% der Signalgruppe der Produktgemische dargestellt in			
		CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	Pentan	THF
-80.0/-57.0 (I)	1:1	73.2	80.9	41.5	33.7
-72.2/-56.2 (II)	1:1	13.8	4.8	31.7	42.9
-65.4 (III)	-	13.0	14.3	26.8	23.4

^{11}B -NMR-Spektrum:

Wegen der schlechten Löslichkeit konnte selbst in CH_2Cl_2 ein ^{11}B -NMR-Spektrum nur schwer erhalten werden. Es zeigte ein breites (evtl. leicht aufgespaltenes) Signal bei etwa -10 ppm (gegen $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)

IR-Spektren: Die IR-Spektren der in CH_2Cl_2 bzw. Pentan dargestellten Produktgemische zeigten praktisch keine Unterschiede.

UV-Spektren: Die in CH_2Cl_2 bzw. Pentan dargestellten Produktgemische zeigten, gemessen in CH_2Cl_2 , beide eine langwelligste Absorption bei $\lambda_{\text{max}} = 373.4 \text{ nm}$ (26780 cm^{-1}) mit $\epsilon = 280 [\text{Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$.

Umwandlung in Festsubstanz: Die Produktgemische lagern sich in Festsubstanz im Laufe mehrerer Monate bei RT unter starker Veränderung der Isomerenverhältnisse um.

	Integ.% der ^1H -NMR-Signalgruppen		
	I	II	III
Ausgangsgemisch (dargestellt in CH_2Cl_2)	80.9	4.8	14.3
Nach 2 Monaten bei RT	54.1	33.3	12.5

Umwandlung in CHCl_3 -Lösung: Ließ man ein in CH_2Cl_2 dargestelltes Produktgemisch 20 Tage bei RT in CHCl_3 gelöst stehen, nahm es eine schwach rötliche Färbung an. Im ^1H -NMR-Spektrum waren die Signale der Ausgangsverbindung verschwunden. Es zeigte sich neben beträchtlichem unaufgelöstem Untergrund nur mehr ein Signal bei -80.4 Hz . Isobuten wurde nicht beobachtet.

Thermolyse eines Produktgemisches: Beim Erwärmen eines in CH_2Cl_2 gelösten Produktgemisches auf 52°C bzw. 60°C im abgeschmolzenen NMR-Rohr wurden Zersetzungsprodukte mit ^1H -NMR-Signalen von -76.2 Hz , -67.6 Hz , -59.6 Hz , -55 Hz und -49.1 Hz beobachtet.

Thermolyse-		Integration% (bezogen auf den gesamten ^tBu -Bereich) der							
		Ausgangssubstanz			Thermolyseprodukte(Hz)				
Zeit und Temperatur		I	II	III	-76.2	-67.6	-59.6	-55	-49.1
0		53.2	21.4	17.2	-	-	-	3.9	4.3
10 min	52°C	38.6	17	13.5	-	4.5	2.1	17.4	4.9
20 min	52°C	29.4	13.6	10.8	2.5	4.8	4.5	20.9	14
2 Stdn.	60°C	20.3	10.8	5.9	2.5	7.9	5.9	20.1	16.6

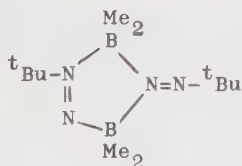
Versuch 67: Umsetzung von $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ mit Dimethylborbromid

Umsatz: Zu 2.15 ml (10.64 mmol) $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ in 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0°C im Laufe einer halben Stunde 1.29 g (10.6 mmol) Me_2BBr in 5 ml CH_2Cl_2 getropft. Dabei trat zunehmende Gelbfärbung ein.

Aufarbeitung: Am Ölpumpenvakuum wurde bei RT alles Flüchtige abgezogen. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Integration gegen zugesetztes Benzol als Standard wurde die Menge der abgezogenen Me_3SiBr (-36.5 Hz, CH_2Cl_2) zu 10.3 mmol (96.5%) bestimmt. Der feste, gelbe Rückstand wurde durch leichtes Anfühen am Hochvakuum sublimiert.

$(t\text{Bu-N=N-BMe}_2)_2$ wurde so in Reinausbeuten $\gg 92\%$ erhalten.

Charakterisierung:



je nach Sublimationsbedingungen gelbes Kristallpulver bzw. durchscheinend gelbe Plättchen. Fp. $25^\circ\text{--}26^\circ\text{C}$
Sublp. $25^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$

<u>Analyse:</u>	%C	%H	%N	Molgew.
ber.	57.17	11.99	22.22	252.10
gef.	57.44	11.51	21.99	252 ^{a)} ; 253 ^{b)}

a) massenspektrometrisch

b) dampfdruckosmometrisch in CHCl_3

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Hz; i-TMS)

	$t\text{Bu(S)}$	$t\text{Bu(S)}$	$\text{Me}_2\text{B(S)}$	$\text{Me}_2\text{B(S)}$
Lsm. = Benzol	-76.2	-79.0	-12	-22.9
Lsm. = CH_2Cl_2	-84.8	-90.7	+3.4	- 6.2
Lsm. = Pyridin	-81.6	-86.6	-5.8	-15.2
Int.-Verh.	3	: 3	: 2	: 2

Ab ca. +50°C trat eine deutliche thermische Zersetzung ein, die zu einer Mehrzahl unbekannter Verbindungen führte.

¹¹B-NMR-Spektrum (ppm, BF₃·OEt₂)

	Me ₂ B Singulett	Me ₂ B Singulett
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	-4.1	-5.6
Int.-Verh.	1	: 1

UV-Spektrum: Der langwelligste Übergang lag bei $\lambda_{\max} = 358.7\text{nm}$ (27880 cm⁻¹) mit $\epsilon = 49[\text{Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ in CH₂Cl₂ bzw. bei $\lambda_{\max} = 358.9\text{nm}$ (27860 cm⁻¹) in Hexan.

Massenspektrum. siehe Abbildung 17, S.177.

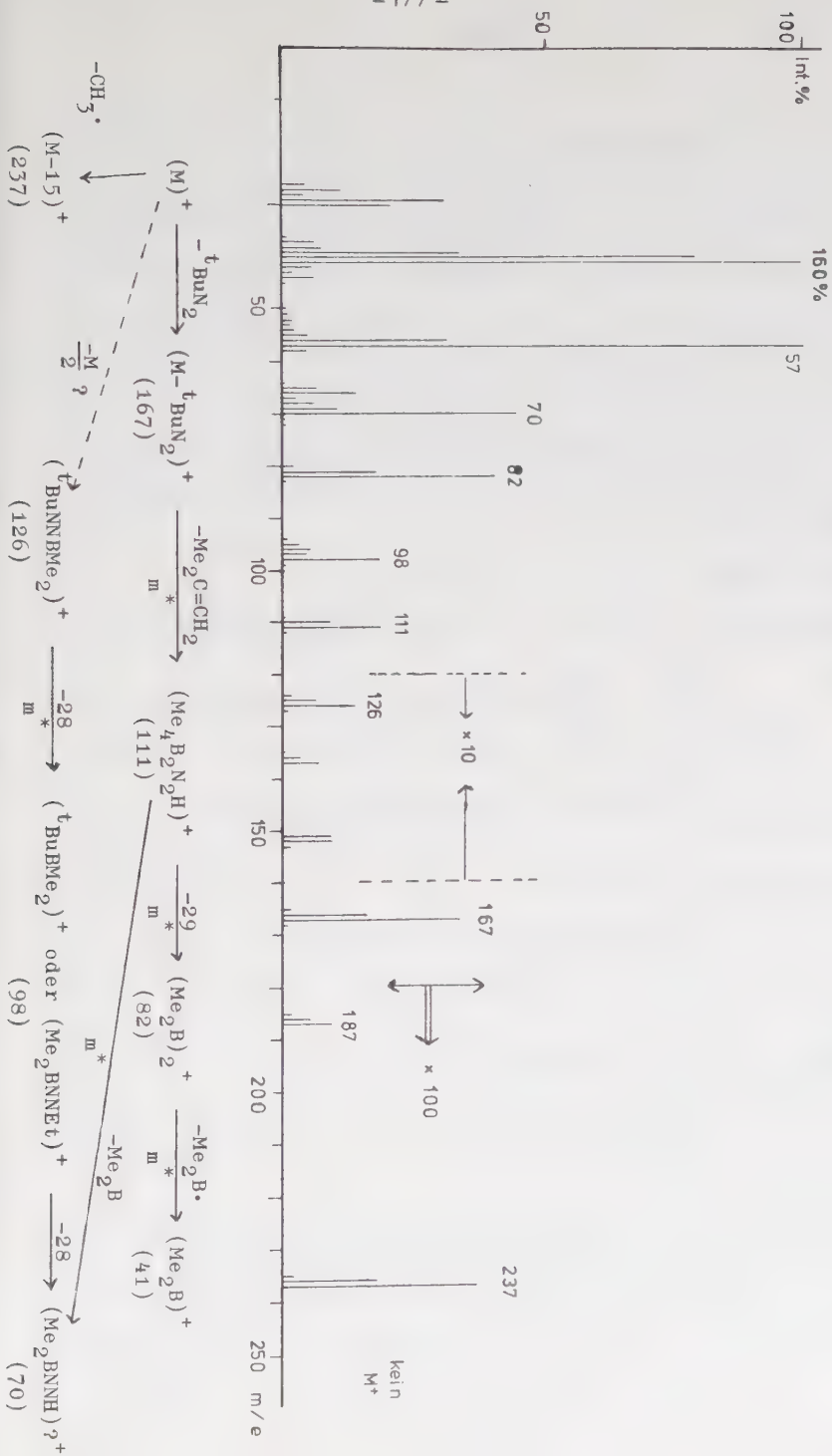
Versuch 68: Umsetzung von Ph-N=N-SiMe₃ mit Dimethylborbromid

Umsatz: Nach Einfrieren und Evakuieren wurden über eine Gabel bei -78°C (vgl. Punkt 1.1.) portionsweise 973 mg (8.01 mmol) Me₂BBr in 10 ml CH₂Cl₂ zu 1.49 ml (8.03 mmol) Ph-N=N-SiMe₃ in 10 ml CH₂Cl₂ gegeben, wobei sich das Gemisch sofort braun färbte. Nach Auftauen auf RT waren 3.53 mmol (44.1%) N₂ entstanden. Das ¹H-NMR-Spektrum des Reaktionsgemischs zeigte als hauptsächlich entstandene Me₃Si-haltige Verbindung Me₃SiBr (-37 Hz); daneben sah man vier Me₂B-Signale: +4.5 Hz (23.3.Integr.%); -0.9 Hz (25.4%) -16.0 Hz (25.6%) und -19.1 Hz (25.7%). Schließlich wurden noch zwei Me₃Si-Signale bei -6.3 Hz bzw. -2.6 Hz (4.0% bzw. 2.6% der Gesamtintegration) gefunden.

Aufarbeitung: Nach Abziehen des Flüchtigen am Hochvakuum und Aufnahme des Rückstandes in Pentan fiel sofort ein violetter (bei anderen Ansätzen auch brauner) Niederschlag aus, der ähnliche

Abbildung 17 : Massenspektrum von (^tBu-N=N-BMe₂)₂

- 177 -



Analysenwerte lieferte: (%C, %H, %N) 1) 47.83; 4.90; 12.49; 2) 58.32; 5.71; 13.59; 3) 51.08; 5.21; 13.30 4) 46.91; 4.63; 12.11 (^1H -NMR-Spektren in CH_2Cl_2 : Phenylmultiplett und Me_2B -Signal bei -20 Hz stehen im Verhältnis 10:6.3). Beim Abfiltrieren dieser Niederschläge wurde ein gelbes Filtrat erhalten, aus dem nach Abziehen des Pentans bei ca. $70^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$ Badtemperatur und 0.01 Torr $(\text{Ph-N=N-BMe}_2)_2$ als gelber Festkörper in ca. 10%iger Ausbeute absublimiert werden konnte. Die Substanz fiel auch beim Einengen obigen Filtrats durch Abziehen des Pentans am Hochvakuum bei -78°C an.

Charakterisierung:

$(\text{Ph-N=N-BMe}_2)_2$

gelbes Pulver Fp. $74^\circ\text{--}76^\circ\text{C}$

<u>Analyse:</u>	%C	%H	%N	Molgew.
ber.	65.81	7.59	19.19	292.08
gef.	62.78	7.52	19.33	292 ^{a)}

a) massenspektrometrisch, Isotopenmuster entspricht
2 Boratomen

^1H -NMR-Spektrum (Hz; i-TMS):

	Ph(M)	$\text{Me}_2\text{B(S)}$	$\text{Me}_2\text{B(S)}$
Lsm. = CH_2Cl_2	-405/-463	-17.4	+5.5
Int.-Verh.	5	: 3	: 3

^{11}B -NMR-Spektrum (ppm, $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$)

	Me_2B Singulett	Me_2B Singulett
Lsm. = CH_2Cl_2	-6.2	-7.9
Int.-Verh.	1	: 1

UV-Spektrum: Der langwelligste Übergang erschien in CH_2Cl_2 bei 26420 cm^{-1} mit $\epsilon = 158\text{ [1/Mol}\cdot\text{cm]}$.

Versuch 69: Umsetzung von Me-N=N-SiMe₃ mit Me₂BBr

x mmol Me-N=N-SiMe₃ und x mmol Me₂BBr wurden in x bis 2x ml Lösungsmittel (CH₂Cl₂/Et₂O) zusammenkondensiert. In CH₂Cl₂ trat bei -78°C sofort Reaktion ein, in Et₂O erst ab ca. 0°C, was zu gelben Lösungen führte. Es waren 21.8% bzw. 37.4% N₂ gebildet worden. Am Hochvakuum konnte nach Abziehen des Lösungsmittels und des quantitativ entstandenen Me₃SiBr bei RT ein gelbes Öl abkondensiert werden, das ein undeutbares ¹H-NMR-Spektrum lieferte. Wurde das Reaktionsgemisch nach Abziehen des Lösungsmittels in Pentan aufgenommen, fielen unlösliche gelbe bis farblose Pulver an, deren ¹H-NMR-Spektren keine Strukturaussagen erlaubten (Vielzahl von Signalen im N-CH₃-Bereich). Sie enthielten 20% bis 25% N.

Versuch 70: Umsetzung von Me-N=N-SiMe₃ mit Ph₂BBr

Der Umsatz von äquimolaren Mengen Me-N=N-SiMe₃ und Ph₂BBr bei -78°C in ca. 1 m CH₂Cl₂-Lösung führte zu graugrünen Reaktionsgemischen. Es wurden wechselnde Mengen N₂ gebildet (24.9%; 31.7%; 41.3%). Neben Me₃SiBr waren laut ¹H-NMR-Spektrum noch 10-15% weiterer Me₃Si-haltiger Produkte entstanden. Bei Aufnahme des Reaktionsgutes in Pentan fielen unlösliche, grüne Feststoffe unbekannter Zusammensetzung an. Sie enthielten viel Phenyl und zeigten mehrere CH₃-Signale bei -150 bis -156 Hz (in CH₂Cl₂; i-TMS). Kristallisationsversuche aus Et₂O/Pentan-Gemischen führten zu keiner Trennung.

Versuch 71: Umsetzung von ^tBu-N=N-SiMe₃ mit Diphenylchlorphosphan

Umsatz: x mmol ^tBu-N=N-SiMe₃ und x mmol Ph₂PCl wurden bei -78°C in 2x ml CH₂Cl₂ vereinigt und bei -20°C ca. 5 Stdn. reagieren ge-

lassen, bis die Lösung gelb war.

Aufarbeitung: Nun wurde am Hochvakuum bei -25°C bis -30°C alles Flüchtige abgezogen, wobei reines $^t\text{Bu-N=N-PPh}_2$ zurückblieb.

Charakterisierung:

$^t\text{Bu-N=N-PPh}_2$: gelbe, thermolabile (vgl. Vers. 72)
Flüssigkeit

Analysen konnten wegen der Temperaturempfindlichkeit nicht erhalten werden.

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$: (Hz; i-TMS, aufgenommen bei $T \leq -30^{\circ}\text{C}$)

	Ph(M)	^tBu (Dublett)	
Lsm. = CH_2Cl_2	-388 bis -435	-70.3	$J = 0.55 \text{ Hz}$
Int.-Verh.	10	:	9

$^{31}\text{P-NMR-Spektren}$ konnten wegen der Thermolabilität nicht erhalten werden.

UV-Spektrum: Der langwelligste Übergang wurde in CH_2Cl_2 bei $\lambda_{\text{max}} = 434.2 \text{ nm}$ (23030 cm^{-1}) mit $\epsilon \approx 80 [\text{Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ gefunden.

Versuch 72: Thermolyse von tert.-Butyl-diphenylphosphanyl-diimin: Produkte und Kinetik

Umsatz: 4.80 mmol $^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ und Ph_2PCl in je 5 ml CH_2Cl_2 wurden nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) bei -78°C über eine Gabel vereinigt und auf RT auftauen gelassen. Ab ca. 0°C entwickelte sich deutlich N_2 . Nach 24 Std. bei RT war die Lösung farblos. Es hatten sich 4.70 mmol (97.9%) N_2 gebildet. Das Reaktionsgemisch zeigte folgende Signale im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (in CH_2Cl_2 ; Hz; i-TMS; Mol%):

Triplet mit Schwerpunkt bei -100.7 Hz (16.2%) = Isobuten; $^t\text{BuPPh}_2^{85)}$;
Dublett mit Schwerpunkt bei -68.0 Hz , $J = 12.2 \text{ Hz}$ (68.0%), sowie

unbekannte Signale bei -54.7 Hz (9.7%) und -48.9 Hz (6.1%).

Aufarbeitung: Nun wurde am Hochvakuum abgezogen und im Kondensat die übergegangene Menge an Me_3SiCl (-23.8 Hz in CH_2Cl_2) nach Zugabe von 1 ml Benzol durch ^1H -NMR-Integration zu 4.65 mmol (96.8%) ermittelt. Das Kondensat enthielt außerdem Isobuten sowie die Substanzen mit den Signalen bei -54.7 Hz und -48.9 Hz. Im Rückstand wurde $^t\text{BuPPh}_2$ mit überschüssigem Phenyl gefunden ($^t\text{Bu}:\text{Ph} = 9:16.4$).

Kinetik: Der Zerfall des $^t\text{Bu-N=N-PPh}_2$ in CH_2Cl_2 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch durch Messung der Abnahme des Flächenintegrals der ^tBu -Gruppe verfolgt.

T = 24.5°C			T = 32°C		
Zeit[min]	Integralhöhe	$\log \frac{C_A}{C_t}$	Zeit	Integralhöhe	$\log \frac{C_A}{C_t}$
0	158	-	0	81	-
6	141	0.052	3	56	0.160
14	114	0.142	5	42	0.285
22	100	0.199	7	31	0.417
30	87.5	0.256	8	26	0.4935
38	75	0.324	9	23	0.547
46	65	0.386	10	19.5	0.618
54	56	0.450	11	16.5	0.691
62	49	0.508	12	14.5	0.747
70	39	0.608	13	12	0.829
78	34.5	0.660	14	10	0.908
86	30.5	0.715	15	9	0.954
94	24	0.819			
102	21	0.876			

Daraus ergaben sich folgende kinetische Daten (vgl. Abb. 10; B.3.2.3.):

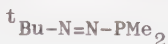
Ordnung	T°C	$\tau/2(\text{min})$	$k(\text{sec}^{-1})$
1.	32	4.8	$2.40 \cdot 10^{-3}$
1.	24.5	35	$3.30 \cdot 10^{-4}$

Versuch 73: Umsetzung von $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ mit Dimethylchlorphosphan

Umsatz: 2.14 ml (10.6 mmol) $t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ und 1.02 g (10.5 mmol) Me_2PCl in je 10 ml CH_2Cl_2 wurden nach Einfrieren und Evakuieren über eine Gabel (vgl. Punkt 1.1.) bei -78°C vereinigt. Erst beim Auftauen auf RT setzte die Reaktion ein. Nach ca. 5 Stdn. war sie beendet: Die Lösung war gelb geworden. Es hatten sich 12.2% N_2 entwickelt. Neben Me_3SiCl , das als einziges Me_3Si -haltiges Produkt entstanden war und $t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ hatten sich bereits 15% des Zerfallsproduktes $t\text{BuPMe}_2$ (vgl. Versuch 74) gebildet.

Aufarbeitung: Nun wurde das Reaktionsgemisch einer fraktionierten Kondensation unterworfen. Bei 0°C wurde der Druck sukzessive auf 30 Torr reduziert. Hierbei ging alles Lösungsmittel, Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$ und ein Teil des $t\text{BuPMe}_2$ über. Bei weiterer schrittweiser Verminderung des Drucks auf 5 Torr wurde eine Zwischenfraktion erhalten, die aus $t\text{BuPMe}_2$ und $t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ im Verhältnis 1:1 bestand. Ab 5 bis 2 Torr konnte reines $t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ in 50-60%iger Ausbeute erhalten werden. Es verblieb ein farbloser Rückstand (160 mg = 5.9 Gewichts%); dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Vielzahl von Signalen im Bereich von -50 Hz bis -125 Hz aufwies.

Charakterisierung:



gelbe Flüssigkeit, die sich an Luft entzündet. Kp. $0^\circ\text{C}/5-2$ Torr

<u>Analysen:</u>	%C	%H	%N	Molgew.
ber.	49.30	10.34	19.16	146,18
gef.	50.73	10.47	18.84	146a)

a) massenspektrometrisch

^1H -NMR-Spektrum (Hz; i-TMS):

	^tBu (Dublett)		Me_2P (Dublett)
Lsm. = CH_2Cl_2	-69.0 J = 0.65 Hz		-80.2 J = 3.7 Hz
Int.-Verh.	3	:	2

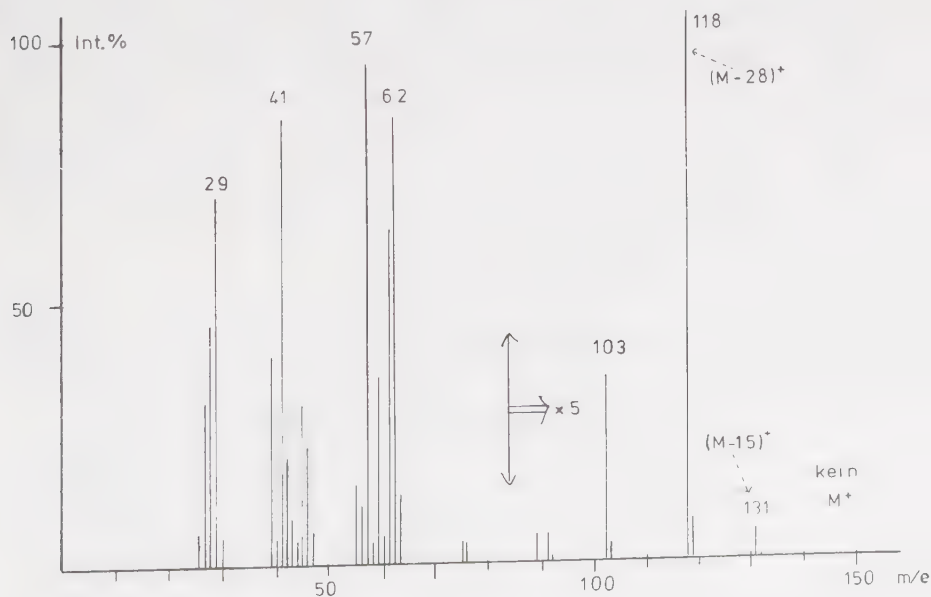
^{31}P -NMR-Spektrum (ppm; 85% H_3PO_4)

	Me_2P (Singulett)
Lsm. = CH_2Cl_2	-61.5

UV-Spektrum: Der langwelligste Übergang wurde in CH_2Cl_2 bei $\lambda_{\text{max}} = 424.4 \text{ nm}$ (23560 cm^{-1}) mit $\epsilon = 67.5 [\text{Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ gefunden.

Auftrittsenergie, Ionisierungsenergie: Die Auftrittsenergie des Moleküls wurde zu $7.38 \pm 0.03 \text{ eV}$ bestimmt. Die erste vertikale Ionisierungsenergie wurde zu 7.91 eV gemessen. PE-Spektrum: Abbildung 9, B.3.2.2.

Abbildung 18 : Massenspektrum von $^t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ (70 eV)



Versuch 74: Thermolyse von tert.-Butyl-dimethylphosphanyl-diimin:
Produkte und Kinetik

Produkte: 123.3 mg (0.844 mmol) $t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ in 1 ml CH_2Cl_2 wurden in einem evakuierten Bombenrohr 2 Std. auf 100°C erhitzt, bis die gelbe Farbe vollständig verschwunden war. Hierbei entwickelten sich 0.829 mmol (98.2%) N_2 . Es bildete sich zu $\gg 93\%$ $t\text{BuPMe}_2^{(90)}$ ($^1\text{H-NMR-Spektrum}$ in CH_2Cl_2 : Dublett bei -57.8 Hz; $J = 11.2$ Hz; Dublett bei -52.8 Hz; $J = 2.7$ Hz; Int.-Verh. 3:2).

Kinetik: Die $^1\text{H-NMR-spektrometrische}$ Registrierung der Abnahme des Flächenintegrals der $t\text{Bu-Gruppe}$ des $t\text{Bu-N=N-PMe}_2$ in CH_2Cl_2 lieferte folgende Meßwerte:

T = 74°C			T = 84°C			T = 94°C		
t min	Integral mm	$\log \frac{C_A}{C_t}$	t min	Integral mm	$\log \frac{C_A}{C_t}$	t min	Integral mm	$\log \frac{C_A}{C_t}$
0	191	-	0	170	-	0	208	-
10	159	0.080	3.5	144	0.072	2	132	0.198
20	126	0.181	8.5	111	0.184	4	86	0.384
28	108	0.248	13.5	87	0.291	5.5	62.5	0.522
36	94	0.308	18.5	66	0.411	7	45.5	0.660
44	86	0.344	23.5	53	0.506	8.5	33	0.799
52	75	0.405	28.5	40.5	0.623	10	24	0.938
60	66.5	0.458	33.5	31.5	0.732	11.5	18	1.062
68	58	0.517	38.5	24.5	0.841	13	13	1.20
76	51	0.573						
84	42	0.657						
92	37.5	0.706						
100	31	0.790						

Daraus ergeben sich folgende kinetische Daten (vgl. Abbildungen 11,12; B.5.2.3.):

Reaktionsordnung	T [$^\circ\text{C}$]	$\tau/2$ [min]	k [sec^{-1}]
1.	74	38.5	$3.00 \cdot 10^{-4}$
1.	84	13.8	$8.37 \cdot 10^{-4}$
1.	94	3.2	$3.60 \cdot 10^{-3}$

Das ergab $E_a = 32$ kcal/Mol und $\Delta S^* = 14.9$ eu

Versuch 75: Umsetzung von Ph-N=N-SiMe₃ mit Diphenylchlorphosphan

Umsatz: Zu 0.97 ml (5.22 mmol) Ph-N=N-SiMe₃ in 5 ml CH₂Cl₂ wurden nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) bei -78°C über eine Gabel 5.22 mmol Ph₂PCl in 5 ml CH₂Cl₂ gegeben. Es trat sofort eine rote Farbe auf. Nach Auftauen auf RT hatten sich 0.87% N₂ gebildet.

Aufarbeitung: Nun wurde am Hochvakuum abgezogen, wobei nur Me₃SiCl (-24.2 Hz in CH₂Cl₂) überging, dessen Menge nach Zugabe von 1 ml Benzol durch ¹H-NMR-Integration zu 4.86 mmol (93.1%) bestimmt wurde. Der zähe, rote Rückstand wurde nun in Et₂O aufgenommen, wobei ein rotbrauner Feststoff ungelöst blieb, der wechselnde Analysenwerte lieferte (%N: 7.19; 6.94; 7.28; 6.41; das letztgenannte Produkt enthielt 0.42%Cl). Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte trotz hoher Konzentration kein diskretes Signal. Das Filtrat wurde von Et₂O befreit, der Rückstand erneut in Et₂O aufgenommen, wobei nochmals eine kleine Menge ungelöst blieb und erneut filtriert. Dieses Filtrat stellte eine reine Lösung von Ph-N=N-PPh₂ dar, das nach Abziehen des Lösungsmittels und mehrstündigem Ziehen am Hochvakuum als hellrotes Pulver in ca. 20 bis 30%iger Ausbeute anfiel.

Charakterisierung:

Ph-N=N-PPh₂ hellrotes Pulver, Zersetzung im Schmelzpunktsröhrchen ab ca. 60°C

<u>Analysen:</u>	%C	%H	%N	Molgew.
ber.	74.47	5.21	9.65	290.14
gef.	71.09	5.40	9.45	290 ^{a)}

a) massenspektrometrisch

³¹P-NMR-Spektrum (ppm, 85% H₃PO₄):

	Ph ₂ P(Singulett)
Lsm. = CH ₂ Cl ₂	-75.0

UV-Spektrum: Der langwelligste Übergang wurde in CH_2Cl_2 bei $\lambda_{\text{max}} = 481.9 \text{ nm}$ (20750 cm^{-1}) mit $\epsilon = 220 [\text{Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ gefunden.

Thermolyse: Im abgeschmolzenen NMR-Rohr wurde eine ca. 3-4 m Lösung von Ph-N=N-PPh_2 in CH_2Cl_2 5 min auf 80°C erhitzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte neben noch unthermolysiertem Diimin einen Peak bei $+6.3 \text{ ppm}$ (gegen $85\% \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$), der von gebildetem PPh_3 ⁸⁷⁾ stammt.

Versuch 76: Umsetzung von Ph-N=N-SiMe_3 mit Dimethylchlorphosphan

5.42 mmol Ph-N=N-SiMe_3 und 5.16 mmol Me_2PCl in je 5 ml CH_2Cl_2 wurden bei -78°C vereinigt, wobei die Lösung sofort eine rotbraune Mischfarbe annahm. Die Substitution der Me_3Si -Gruppe (beobachtet durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie) unter Bildung von Me_3SiCl , das als einziges Me_3Si -haltiges Produkt entstand, lief jedoch erst ab ca. -10°C mit im ^1H -NMR-beobachtbarer Geschwindigkeit ab und war nach ca. 1 Stunde bei RT unter Rotfärbung beendet. Es waren 1.3% N_2 frei geworden. Im Me_2P -Bereich zeigte das ^1H -NMR-Spektrum jedoch nie diskrete Signale, sondern nur eine Basisanhebung über einen Bereich von ca. 80 Hz.

Versuch 77: Umsetzung von Me-N=N-SiMe_3 mit Diphenylchlorphosphan

Umsatz: Zu 1.49 ml (9.51 mmol) Me-N=N-SiMe_3 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden bei RT im Laufe einer Stunde 2.0 ml (9.48 mmol) Ph_2PCl in 5 ml CH_2Cl_2 getropft, wobei Gelbfärbung eintrat. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte die Bildung von 98.2% Me_3SiCl (-23.9 Hz ; CH_2Cl_2) bzw. 95.5% Me-N=N-PPh_2 (Daten siehe unten) an (% bezogen auf die gesamte Phenylintegration).

Aufarbeitung: Nun wurde am Hochvakuum abgezogen und der ölige Rückstand in 10 ml Pentan aufgenommen, wobei ein farbloses Pulver (240 mg = 11.0 Gew.%; Analyse: 63.0% C, 5.48% H, 10.19% N) ungelöst zurückblieb. Nach Abfiltrieren, Abziehen des Pentans und Wiederaufnahme in 2 ml Pentan blieb nur mehr wenig farblosen Pulvers ungelöst zurück. Die überstehende Lösung enthielt reines Me-N=N-PPh_2 , das nach Abziehen des Lösungsmittels als gelbes Öl in 70-75%iger Ausbeute anfiel.

Charakterisierung:

Me-N=N-PPh_2 gelbes Öl Kp. $80^\circ\text{--}90^\circ\text{C}/0.01$ Torr
unter Zersetzung

<u>Analysen</u> :	%C	%H	%N	Molgew.
ber.	68.41	5.74	12.27	228,235
gef.	66.38	5.46	12.02	228 ^{a)}

a) massenspektrometrisch

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (Hz; i-TMS):

	Ph_2P (Multipllett)	Me (Dublett)
Lsm. = CH_2Cl_2	-433/-458	-242 J = 2.7 Hz
Lsm. = Pentan	-422/-461	-224 J = 2.7 Hz
Int.-Verh.	10	: 3

$^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (ppm, 85% H_3PO_4)

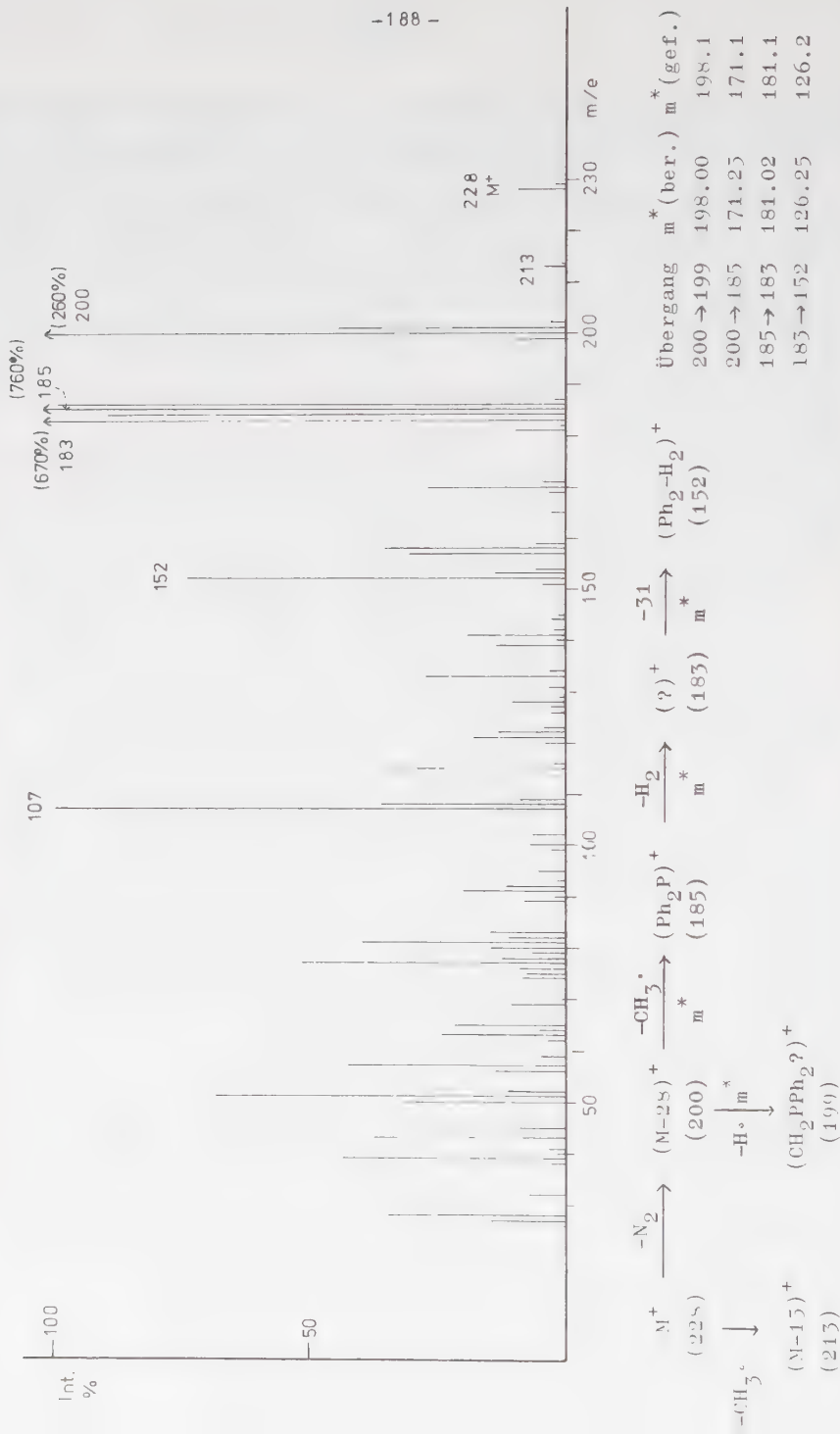
	Ph_2P (Singulett)
Lsm. = CH_2Cl_2	-71.2

UV-Spektrum: Der langwelligste Übergang wurde in CH_2Cl_2 bei $\lambda_{\text{max}} = 426.8$ nm (23430 cm^{-1}) mit $\epsilon = 120$ [$\text{Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$] gefunden.

Auftrittsenergie: 7.91 ± 0.03 eV (Molekülion)

Massenspektrum: siehe Abbildung 19, Seite 188

Abbildung 19: Massenspektrum von Me-N=N-PPh₂ (70 eV)



Versuch 78: Thermolyse von Methyl-diphenylphosphanyl-diimin

Beim Stehenlassen einer Lösung von Me-N=N-PPh_2 in Pentan bei RT entfärbte sie sich im Laufe von 6 bis 8 Tagen. Dabei fiel eine farblose Festsubstanz aus, die aus CH_2Cl_2 /Pentan (1:4) umkristallisiert wurde.

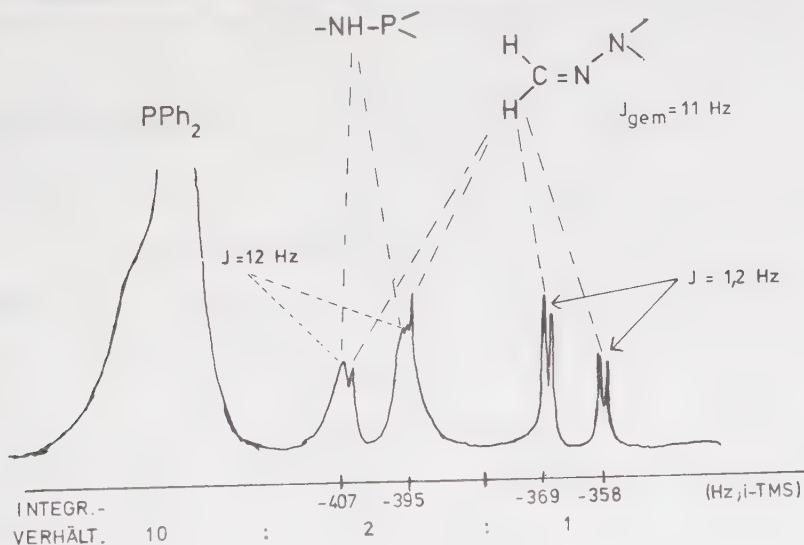
Charakterisierung:



farbloses Pulver

Analyse:	%C	%H	%N
ber.	68.41	5.74	12.27
gef.	65.21	5.51	11.98

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Hz; i-TMS), aufgenommen in CH_2Cl_2



$^{31}\text{P-NMR-Spektrum}$ (ppm; 85% H_3PO_4)

PPh_2 (Singulett)

Lsm. = CH_2Cl_2 -18.6

Des weiteren wurden 820 mg Me-N=N-PPh_2 (es enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 90.1% Diimin, also 3.23 mmol) in 5 ml CH_2Cl_2 im evakuierten Bombenrohr eine halbe Stunde auf 100°C erhitzt, wobei die gelbe Farbe völlig verschwand. Es hatten sich 1.35 mmol (41.8%) N_2 gebildet. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Reaktionsgemisches zeigte die Bildung von 52.6% $\text{CH}_2=\text{N-NHPPH}_2$ (vgl. oben) und 40.9% MePPh_2 ^{86,87} ($^1\text{H-NMR}$ -Signale in CH_2Cl_2 : Dublett bei -92 Hz, $J = 3.9$ Hz, $^{31}\text{P-NMR}$ -Signal: +28 ppm). Zwei weitere Signale bei -157 Hz und -171 Hz konnten nicht zugeordnet werden.

Beim Versuch einer Destillation des Me-N=N-PPh_2 ging bei $50^\circ\text{--}90^\circ\text{C}/0.01$ Torr am Fiffi ein Gemisch aus einer gelben und einer farblosen Substanz über, das $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als Me-N=N-PPh_2 und MePPh_2 erkannt wurde.

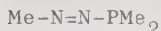
Versuch 79: Umsetzung von Me-N=N-SiMe_3 mit Dimethylchlorphosphan

Umsatz: Zu 1.0 ml (6.34 mmol) Me-N=N-SiMe_3 in 10 ml CH_2Cl_2 wurden nach Einfrieren und Evakuieren bei -78°C über eine Gabel (vgl. Punkt 1.1.) 6.20 mmol Me_2PCl in 5 ml CH_2Cl_2 gegeben. Eine Reaktion, erkenntlich an zunehmender Gelbfärbung der Lösung, trat erst bei RT im Laufe einer Stunde ein. Dabei hatte sich 4.7% N_2 entwickelt.

Aufarbeitung: Nun wurde alles Flüchtige abkondensiert. Es verblieb eine große Menge eines farblosen Festkörpers im Rückstand, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum völlig diffus ist. Durch fraktionierte Kondensation des gelb gefärbten Kondensats bei 0°C und langsamer Druckverminderung auf 10 Torr konnte zwischen 30 und 10 Torr eine Fraktion erhalten werden, in der neben Me_3SiCl , $\text{Me}_3\text{SiOSiMe}_3$, überschüssigem Me-N=N-SiMe_3 und CH_2Cl_2 das nur in ca. 15-20%iger Rohausbeute entstandene Me-N=N-PMe_2 als Hauptbestandteil enthalten war. Es wurde auf Grund der weiter unten angeführten Daten identifiziert, obwohl

eine weitere Reinigung nicht möglich war.

Charakterisierung:



gelb gefärbte Verbindung

Kp. $\approx 0^\circ\text{C}/30$ bis 10 Torr

Molekulargewicht: ber. 104.12

massenspekt. gef. 104

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ (Hz; i-TMS):

	Me (Dublett)	Me_2P (Dublett)
Lsm. = CH_2Cl_2	-232 J=2.7 Hz	-82 J=3.9 Hz
Lsm. = CCl_4	-233 J=2.7 Hz	-82 J=3.9 Hz
Int.-Verh.	1	2

UV-Spektrum: Der langwelligste Übergang wurde in CH_2Cl_2 bei

$$\lambda_{\text{max}} = 419.3 \text{ nm } (23850 \text{ cm}^{-1}) \text{ beobachtet.}$$

Auftrittsenergie: $7.68 \pm 0.03 \text{ eV}$ (Molekulation)

Versuche 80-82: Umsetzung von Organyl-trimethylsilyl-diiminen mit Dimethylchlorarsan

Umsatz: Gleiche Molmengen R-N=N-SiMe_3 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) und Me_2AsCl wurden in CH_2Cl_2 nach Einfrieren und Evakuieren bei -78°C über eine Gabel (vgl. Punkt 1.1.) zusammengegeben.

Versuch	Reaktand	mmol	ml CH_2Cl_2	Einsetzen der N_2 - Entwicklung bei $^\circ\text{C}$	$\%\text{N}_2$ entstand. nach Entfärbg.
80	$\text{R} = \text{Ph}$	5.34	10	-30°C , sehr langs.	99.2
81	$\text{R} = \text{Me}$	6.34	10	-78°C , langsam	98.9
82	$\text{R} = {}^t\text{Bu}$	4.95	10	-78°C , nach 1 h beendet	98.7

Im Falle von Versuch 80, 81 wurde das Reaktionsgemisch bei -78°C sofort rot bzw. gelb. Bei Versuch 82 konnte bei raschem Auftauen kurzfristig eine gelbe Färbung beobachtet werden, bei -78°C erfolgte

jedoch langsame N_2 -Entwicklung (ca. 1h) unter Verschwinden der roten Farbe des $^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$.

Im Falle $R = \text{Ph}$ konnte das Ph-N=N-AsMe_2 durch Abziehen der flüchtigen Anteile (CH_2Cl_2 , Me_3SiCl) bei -50°C bis -40°C als rote Substanz kristallin erhalten werden.

Ph-N=N-AsMe_2 rote Kristalle, die sich ab ca. -20°C zersetzen

Analysen konnten wegen der Thermolabilität nicht erhalten werden.

Molekulargewicht: ber. 210,112
massenspektrom. gef. 210

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Hz; i-TMS), aufgenommen bei $T = -30^\circ\text{C}$:

	<u>Ph(M)</u>	<u>$\text{Me}_2\text{As(S)}$</u>
Lsm. = CH_2Cl_2	-438/-472	-87.5
Int.-Verh.	5	: 6

UV-Spektren: Der langwelligste Übergang wurde in CH_2Cl_2 bei $\lambda_{\text{max}} = 496.8 \text{ nm}$ (20130 cm^{-1}) mit $\epsilon \approx 50\text{-}100 [\text{Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ gefunden.

Auftrittsenergie: $7.75 \pm 0.1 \text{ eV}$ (Molekulation)

Im Falle $R = \text{Me}$ konnte Me-N=N-AsMe_2 nicht rein isoliert werden, da es sich schon bei -78°C langsam zersetzte.

Me-N=N-AsMe_2 gelbe, sehr thermolabile Verbindung

$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Hz; i-TMS), aufgenommen bei -60°C

	<u>Me(S)</u>	<u>$\text{AsMe}_2(\text{S})$</u>
Lsm. = CH_2Cl_2	-237	-80.5
Int.-Verh.	1	: 2

UV-Spektrum: Der langwelligste Übergang tritt in CH_2Cl_2 bei $\lambda_{\text{max}} = 435.5 \text{ nm}$ (22960 cm^{-1}) mit $\epsilon \approx 20\text{-}50 [\text{Mol}^{-1}\text{cm}^{-1}]$ auf.

Thermolyse der Organyl-dimethylarsanyl-diimine

Im Falle der Thermolyse des Ph-N=N-AsMe_2 in CH_2Cl_2 wurden bei vollständigem N_2 -Verlust (99.2%) drei Thermolyseprodukte erhalten:

Thermolyseprodukt	$^1\text{H-NMR-Spektrum}$ (Hz; i-TMS)	Integrations %
Me_3As ⁸⁹⁾	-56.8	30.7 bis 33.1
PhAsMe_2 ⁸⁸⁾	-71.6	61.4 bis 54.8
Ph_2AsMe ⁸⁶⁾	-89.0	7.9 bis 12.1

Bei der fraktionierten Kondensation des Thermolysats ging bei RT zunächst neben dem Lösungsmittel Me_3As (bis ca. 5 Torr) über, das auf Grund seines $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ und des Massenspektrums (Molekülpeak bei $m/e = 120$ gefunden) erkannt wurde. Dann folgte im Ölpumpenvakuum reines PhAsMe_2 , das ebenfalls $^1\text{H-NMR-spektrometrisch}$ und massenspektrometrisch identifiziert wurde. Die massenspektrometrische Untersuchung des Rückstandes zeigte reines Ph_2AsMe an.

Der Zerfall des Me-N=N-AsMe_2 im Reaktionsgemisch der Darstellung lieferte 98.9% N_2 und quantitativ Me_3As .

Beim Umsatz von $^t\text{Bu-N=N-SiMe}_3$ mit Me_2AsCl erhielt man nach Auftauen quantitativ N_2 (98.7%). Als einziges Me_3Si -haltiges Produkt war Me_3SiCl (-23.8 Hz in CH_2Cl_2) entstanden. Außer $^t\text{BuAsMe}_2$ ($^1\text{H-NMR-Spektrum}$ in CH_2Cl_2 : zwei Singulettts bei -60.4 Hz und -47.2 Hz im Verhältnis 3:2) war keine andere Verbindung NMR-spektroskopisch nachweisbar.

Versuche 83-88: Umsetzung von $R-N=N-SiMe_3$ ($R = Ph, Me, ^tBu$) mit $R'SO_2Cl$ ($R' = Me, p-Tol$)

Umsatz: Gleiche Molmengen $R-N=N-SiMe_3$ ($R = Me, Ph, ^tBu$) und $R'SO_2Cl$ ($R' = Me, p-Tol$) wurden in CH_2Cl_2 bzw. Benzol im Bombenrohr zur Reaktion gebracht.

Versuch	Reaktanden		mmol	ml Lsmittel	Reaktions-		%N ₂ entstand.
	R	R'			zeit	temp.	
83	Ph	Me	9.10	15 ml CH_2Cl_2	4d	RT	39.9
	Ph	Me	8.42	10 ml Benzol	3d	RT	23.8
84	Ph	p-Tol	5.56	10 ml CH_2Cl_2	5 h	80°C	54.7
85	Me	Me	8.90	15 ml CH_2Cl_2	1 h	RT	-
86	Me	p-Tol	5.91	10 ml Benzol	3.5 h	70°C	33.1
87	^t Bu	Me	7.40	10 ml CH_2Cl_2	5 min	RT	98.4
88	^t Bu	p-Tol	5.50	10 ml CH_2Cl_2	2 h	RT	96.2

Bei Versuch 87 bzw. 88 zeigte das 1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches nur folgende Signale (in CH_2Cl_2 , i-TMS): -16.5 Hz, -93 Hz, -151 Hz (3:3:1) bzw. -16.6 Hz, -93,6 Hz, -143 Hz (3:3:1).

Aufarbeitung: Beim Abkondensieren der Ansätze 87 bzw. 88 ging neben dem Lösungsmittel bis 10 Torr/RT nur die Substanz mit dem Signal bei -93 Hz, die durch Zugabe von authentischem Material als tBuCl identifiziert wurde. Dann folgte bei 87 bei 2-1 Torr/RT reines $MeSO_2SiMe_3$ ⁹⁴⁾ (1H -NMR-Spektrum in CH_2Cl_2 : Zwei Singulettts bei -154 Hz und -18.4 Hz im Verhältnis 1:3) ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei 88 verblieb nach Abkondensieren des tBuCl ein Rückstand, der durch Vergleich seines 1H -NMR-Spektrums (p-Tol-Quartett, zwei Singulettts bei -143 Hz und -17.1 Hz im Verhältnis 4:3:9) mit authentischem Material als p-Tol- SO_2-SiMe_3 ⁹⁴⁾ erkannt wurde.

Folgende Tabellen fassen die ^1H -NMR-Spektren der Reaktionsgemische von Ph- bzw. Me-N=N-SiMe_3 mit p-Tol- $\text{SO}_2\text{-Cl}$ und MeSO_2Cl zusammen.

^1H -NMR-Spektren der Reaktionsgemische von Ph-N=N-SiMe₃ und Me-N=N-SiMe₃ mit TosCl (Hz; i-Tms; Int.-%; Lsm. = CH_2Cl_2)

	(Me ₃ Si) ₂ O -4.5	-14.1	TosSiMe ₃ -18.3	-21.2	Me ₃ SiCl -25.5	Hz
Ph-N=N-SiMe ₃	9.0%	-	16.5%	-	74.5%	
Me-N=N-SiMe ₃	24.4%	3.8%	18.3%	10.1%	43.4%	

^1H -NMR-Spektren der Reaktionsgemische von Ph-N=N-SiMe₃ und Me-N=N-SiMe₃ mit MeSO₂Cl (Hz; i-TMS; Int.-%; Lsm. = CH_2Cl_2)

	Me ₃ Si-Bereich (% der Me ₃ Si-Integration)				
	(Me ₃ Si) ₂ O -4.5	MeSO ₂ SiMe ₃ -17.8	a) -20.8	Me ₃ SiCl -25.5	Hz
Ph-N=N-SiMe ₃	10.0%	13.0%	18.1%	58.9%	
Me-N=N-SiMe ₃	17.6%	17.4%	-	65.0%	

	Me-Bereich (% der Me-Integration)					
	MeSO ₂ SiMe ₃ -153	-170	-188	-218	-222	Hz
Ph-N=N-SiMe ₃	13.2%	13.0%	-	73.8%	-	
Me-N=N-SiMe ₃	41 ^{b)}	-	28 ^{b)}	-	100 ^{b)}	

a) eventuell nicht umgesetztes Diimin

b) Verhältniszahlen der angeführten Signale; es waren noch Multipletts von -160 bis -204 Hz vorhanden (ca. 55-60% der Gesamtintegration).

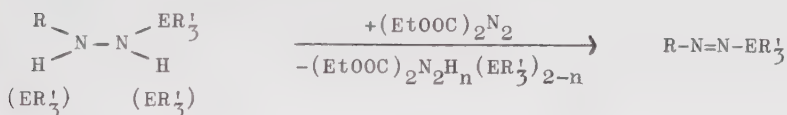
Versuch 89: Umsetzung von Bis(trimethylsilyl)diimin mit Tosylchlorid

Umsatz: 4.7 mmol $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ in 10 ml Et_2O wurden über eine Gabel nach Einfrieren und Evakuieren (vgl. Punkt 1.1.) bei -78°C mit 445 mg (2.35 mmol) Tos-Cl in 10 ml Et_2O vereinigt, wobei ab ca. -10°C die blaue Farbe schnell verblaßte und deutliche N_2 -Entwicklung auftrat. Es wurden 2.62 mmol (55.7%) N_2 getöplert.

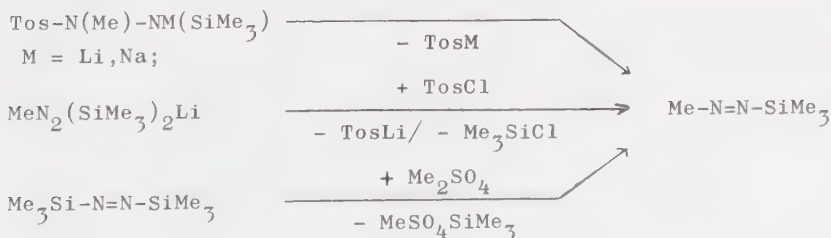
Aufarbeitung: Neben wenig "normalen" Thermolyseprodukten³⁴⁾ von $\text{Me}_3\text{Si-N=N-SiMe}_3$ waren eine äquivalente Menge von Me_3SiCl und $\text{Tos-N(SiMe}_3\text{)-N(SiMe}_3\text{)}_2$ ²⁰⁾ entstanden. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des Me_3SiCl wurde der Rückstand aus $\text{Et}_2\text{O/Pentan}$ (1:1) umkristallisiert und durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

D. Zusammenfassung

1. In der Reaktion trimethylsilyl- und trimethylgermylsubstituierter Organylhydrazine mit Azodicarbonsäuredialkylester wurde ein Weg eröffnet, der gemäß

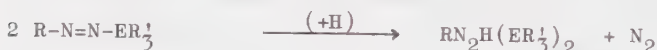


in hohen Ausbeuten die Isolierung einer Reihe analysenreiner silylierter und germylierter Organyldiimine $\text{R-N=N-ER}'_3$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}, \text{PhCH}_2, {}^t\text{Bu}$; $\text{ER}'_3 = \text{SiMe}_3, \text{Si(OMe)}_3, \text{GeMe}_3$) ermöglichte (Kap. 1.1. und 1.2.). Denkbare Mechanismen obiger "Dehydrierungsreaktion", die zu Diiminen $\text{R-N=N-ER}'_3$ (bzw. R-N=N-H) bzw. bei Verwendung von substituierten Methylhydrazinen auch zu Hydrazonen $\text{CH}_2=\text{N-N} <$ und zu Diazomethan führt, werden diskutiert (Kap.1.3.). Die Isolierung von trimethylstannylierten Organyldiiminen R-N=N-SnMe_3 war jedoch weder auf dem Wege der Oxidation trimethylstannylierter Organylhydrazine z.B. mit EtOOC-N=N-COOCeEt oder TosCl , noch durch ER'_3 -Gruppentausch an silylierten und germylierten Organyldiiminen möglich (Kap. 1.2. und 1.4.). Weitere Bildungsweisen z.B. für Me-N=N-SiMe_3 bestehen in folgenden Reaktionen (Kap. 1.4.):

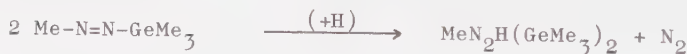


2. Die trans-Struktur sowie die Lage der für die Farbe silylierter und germylierter Organyldiimine (Organyl = Ph: blau; Organyl = Aliphatisch: rot bis rotorangefarben) verantwortlichen Orbitale (n, π^*) wird anhand von $^1\text{H-NMR}$ -, UV-, massen- und photoelektronenspektroskopischen Befunden wahrscheinlich gemacht (Kap.2.1.).

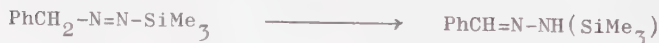
Die Thermolyse der meist beachtlich thermostabilen silylierten und germylierten Organyldiimine $\text{R-N=N-ER}'_3$ kann auf folgenden Wegen ablaufen (Kap.2.2.):



So zersetzt sich z.B. Me-N=N-GeMe_3 u.a. gemäß



$\text{PhCH}_2\text{-N=N-SiMe}_3$ u.a. gemäß

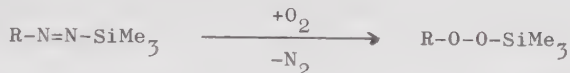


und $^t\text{Bu-N=N-GeMe}_3$ gemäß



Eine Dimerisierung zu Tetrazenen konnte nicht beobachtet werden.

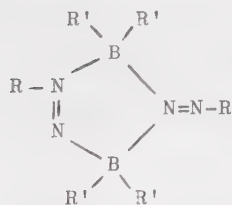
3. Der Umsatz silylierter Organyldiimine mit Sauerstoff erfolgt bei RT hauptsächlich unter Bildung von Organyl-trimethylsilyl-peroxiden gemäß (Kap.2.3.1.):



Basen wie Lithiumphenyl und Lithiummethyl reagieren sowohl unter Substitution der SiMe_3 -Gruppe als auch unter Addition an die Azodoppelbindung. Bei Anwesenheit von azogebundenen CH-Gruppen kann die -basenkatalysierte - Umlagerung zu Hydrazonen in den Vordergrund treten (Kap.2.3.2.).

Die Reaktion von Säuren mit silylierten Organyldiiminen erfolgt unter Addition an die Azodoppelbindung (mit Me_3B erfolgt quantitative Bildung von Borylhydrazinen) bzw. Substitution der SiMe_3 -Gruppe (mit MeOH erfolgt Alkoholyse der N-Si-Bindung unter Bildung von Organyldiiminen R-N=N-H) (Kap.2.3.3.).

4. Bei der Umsetzung von R-N=N-SiMe_3 ($\text{R} = \text{Ph}, {}^t\text{Bu}$) mit Ph_2BBr und Me_2BBr entstehen unter Azogruppenübertragung Boryl-organyldiimine (Kap.3.1.), die in dimerer Form auftreten. Das bestimmende Strukturelement dieser Dimeren stellt offenbar ein Fünfring dar:



$\text{R} = \text{Ph}, {}^t\text{Bu};$

$\text{R}' = \text{Ph}, \text{Me}$

NMR-spektroskopische Untersuchungen an $({}^t\text{Bu-N=N-BPh}_2)_2$ deuten darauf hin, daß obiger Fünfring möglicherweise in zwei isomeren Formen auftreten kann (cis- bzw. trans-Stellung der beiden Substituenten R zueinander) bzw. daß in untergeordnetem Maße auch andere als Fünfringstrukturen (Vier- bzw. Sechsring) vorliegen können.

5. Bei der Umsetzung von silylierten Organyldiiminen mit R'_2ECl ($R'_2E = Ph_2P, Me_2P, Me_2As$) konnten eine Reihe von Phosphanyl- und Arsanyl-organyldiiminen $R-N=N-ER'_2$ erhalten werden (Kap.3.2.). Die Verbindungen sind für $R = Ph$ rot, für $R = Aliph$ at gelb. Ihre NMR- und UV-Spektren sowie die gemessenen ersten Ionisierungsenergien lassen darauf schließen, daß sie ebenfalls in trans-Konfiguration vorliegen und daß das höchste elektronenbesetzte Orbital ein n-Elektronenpaar des Azostickstoffs ist.

Phosphanyl-organyldiimine (thermische Zersetzung zwischen -20 bis $+80^\circ C$) sind wesentlich thermostabiler als Arsanyl-organyldiimine (thermische Zersetzung zwischen -78 bis $-20^\circ C$). Der hauptsächlich eingeschlagene Thermolyseweg besteht im Zerfall gemäß:



Allerdings wurde auch hier bei Anwesenheit von Wasserstoff am azo-gebundenen Kohlenstoff eine Umlagerung zum Hydrazon beobachtet:



6. Beim Versuch, Sulfonyl-trimethylsilyl-diimin $Me_3Si-N=N-SO_2R'$ bzw. Sulfonyl-organyldiimine $R-N=N-SO_2R'$ durch Azo-gruppenübertragungsreaktion zu erhalten, konnten nur die Zerfalls- bzw. Folgeprodukte von $Me_3Si-N=N-SO_2R'$ und $R-N=N-SO_2R'$ gefunden werden (Kap.3.3.).

7. Darstellungsmethoden und Konstitution der zur Darstellung von silylierten, germylierten und stannylierten Organyldiiminen benötigten bzw. bei den Reaktionen obiger Diimine anfallenden silylierten, germylierten und stannylierten Organylhidrazine $RN_2H_n(ER'_3)_{3-n}$ ($R = Me, PhCH_2, ^tBu, Ph_3C, Ph$; $ER'_3 = SiMe_3, Si(OMe)_3, GeMe_3$) bzw. $R_2N_2H_n(ER'_3)_{2-n}$ ($R = PhCH_2, Ph, COOEt$ bzw. $R_2 = CH_2$; $ER'_3 = SiMe_3, GeMe_3, SnMe_3$) werden erläutert (Kap.4.).

E. Literaturverzeichnis

- 1) N.Wiberg, Angew.Chem., 83,379(1971)
- 2) N.Wiberg, H.W.Häring und O.Schieda, Angew.Chem., 88,383(1976)
- 3) U.Wannagat und C.Krüger, Z.anorg.allg.Chem., 326,289-308(1969)
- 4) H.Watanabe, K.Inone und Y.Nagai, Bull.Chem.Soc.Jap., 43,2660(1970)
- 5) N.Wiberg und M.Veith, Chem.Ber., 104,3191-3203(1971)
- 6) H.Watanabe, M.Matsumoto und Y.Cho, Org.Prep.Proceed.Int., 6,25(1974)
- 7) M.Rivière-Baudet et J.Satgé, Bull.Soc.Chim.Fr., 1973(3),549
- 8) O.Diels, Chem.Ber., 56,1936(1923)
- 9) F.Yoneda und K.Suzuki, J.Amer.Chem.Soc., 88,2328(1966)
sowie J.Org.Chem., 32,727(1967)
- 10) E.C.Taylor und F.Yoneda, Chem.Comm., 1966,744
- 11) M.N.Ackermann, J.L.Ellinson and D.H.Robinson, J.Amer.Chem.Soc.
90,7173(1968)
M.N.Ackermann and M.R.Hallmark, Inorg.Chem., 11,3076(1972)
- 12) U.Wannagat und W.Liehr, Z.anorg.allg.Chem., 321,198(1963)
- 13) C.G.Pitt und K.R.Skillern, Inorg.Chem., 6,865(1967)
- 14) G.Schwenk, Dissertation München 1971
- 15) N.Wiberg und F.Monzel, unveröffentlicht
- 16) O.Diels und M.Paquin, Chem.Ber., 46,2000(1913)
E.E.Smissmann, A.Makriyannis, J.Org.Chem., 38,1652(1973)
- 17) H.D.Rupp, Dissertation, Würzburg 1964
- 18) R.West, M.Ishikawa and R.E.Bailey, J.Amer.Chem.Soc., 89,4072(1967);
ibidem, 4981
- 19) N.Wiberg, H.Bachhuber und G.Fischer, Angew.Chem., 84,889(1972)
- 20) N.Wiberg, S.K.Vasisht, G.Fischer und E.Weinberg, Chem.Ber. 109,
710(1976)
- 21) N.Wiberg, W.Ch.Joo und W.Uhlenbrock, Angew.Chem., 80,661(1968)
sowie l.c.20
- 22) G.T.Armstrong and S.Marantz, J.Chem.Phys., 38,169(1963)
sowie l.c. 23, Seite 5317
- 23) Azomethan: C.H.Chang, R.F.Porter and S.H.Bauer, J.Amer.Chem.Soc.,
92,5313(1970)
trans-Azobenzol: C.J.Brown, Acta Cryst., 21,146(1966)
- 24) M.Veith und H.Bärnighausen, Acta Cryst. Sec. B, 30,1806(1974)
- 25) z.B. M.B.Robin, W.T.Simpson, J.Chem.Phys., 36,580(1962)
E.Haselbach, E.Heilbronner, Helv.Chim.Acta, 53,684(1970)
H.Bock, Angew.Chem., 77,470(1965)

- 26) H.Rau, Ber.Bunsenges. Phys.Chem., 75,1347(1971)
- 27) M.Veith, Dissertation München 1971
- 28) H.Rau, Angew.Chem., 85,248(1973), dort Zitate 17,22-26
- 29) U.Krynitz, Dissertation, München 1969
- 30) Beim Übergang von Azomethan zu Di-tert.-butyl-diimin beobachtet man eine Abnahme der Ionisierungsenergie von 0.34 eV pro Gruppentausch.
- 31) Y.Paquin and W.Forst, Int.J.Chem.Kin., 5,691(1973)
- 32) J.B.Levy and B.K.W.Copeland, J.Amer.Chem.Soc., 82,5314(1960)
- 33) M.T.Jaquiss and M.Szwarc, Nature, 170,312(1952)
- 34) N.Wiberg, W.Uhlenbrock und W.Baumeister, J.Organomet.Chem., 70,259(1970)
N.Wiberg und W.Uhlenbrock, J.Organomet.Chem., 70,239(1970)
- 35) H.Watanabe, Y.Cho and Y.Ide, J.Organomet.Chem. 78,C4(1974)
- 36) N.Wiberg, G.Fischer und H.Bachhuber, Chem.Ber., 107,1456(1974)
- 37) C.G.Overberger, J.W.Stoddard, H.Katz and J.-P.Anselme, J.Amer.Chem.Soc., 91,3226(1969); sowie l.c. 31
- 38) N.Wiberg und F.Monzel, unveröffentlicht
- 39) E.Schmitz, P.Ohme und S.Schramm, Angew.Chem., 75,208(1963)
- 40) P.F.Holt and B.P.Hughes, J.Chem.Soc., 764(1954)
- 41) E.M.Kaiser und G.J.Bartling, J.Org.Chem., 36,490(1973)
- 42) H.Gilman and J.C.Bailie, J.Org.Chem., 2,84(1937)
- 43) A.G.Davies, B.P.Roberts and J.C.Scaiano, J.Chem.Soc. Perkin II, 803(1972)
- 44) A.Haag und H.Baudisch, Tetr.Lett., 1973,401
- 45) E.M.Kosower, Accounts Chem.Research, Vol.4,Nr.6,193(1971)
- 46) H.Bock, Angew.Chem., 77,469(1965) dort Ref.45 und 25
- 47) K.Niedenzu, P.Fritz und W.Weber, Z.Naturf., 22b,225(1967)
- 48) H.Noeth, Z.Naturf., 16b, 471(1961)
- 49) N.Wiberg, G.Schwenk, Angew.Chem., 81,745(1969)
- 50) L.H.Sommer, Intra Science Chem., 1973,7,S.31 ff.; s.a. gleiche Autoren J.Amer.Chem.Soc. 91,4729(1969)
- 51) H.Bock und G.Rudolph, Chem.Ber., 94,1457(1961)
H.Bock, G.Rudolph und E.Baltin, Chem.Ber., 98,2054(1965)
H.Bock und E.Baltin, Chem.Ber., 98,2844(1965)
- 52) R.P.Nielsen und H.H.Sisler, Inorg.Chem., 2,753(1963)
- 53) S.F.Spangenberg und H.H.Sisler, Inorg.Chem., 8,1004(1969)
- 54) C.G.Overberger and A.J.Rosenthal, J.Amer.Chem.Soc. 82,108(1960)
- 55) J.L.Kice and R.S.Gabrielsen, J.Org.Chem., 35,1004(1970)

- 56) F.Höfler und U.Wannagat, Mh.Chem., 97(6), 1598(1966)
- 57) L.K.Peterson und K.I.Thé, Can.J.Chem., 50,553(1972)
- 58) U.Wannagat und F.Höfler, Mh.Chem., 97(3), 976(1966)
- 59) R.West and R.E.Bailey, J.Amer.Chem.Soc., 89,4068(1967)
- 60) N.Wiberg und G.Hübler unveröffentlicht
- 61) S.Hammerum, Acta Chem.Scand., 27,779(1973)
- 62) C.H.Yoder and W.C.Copenhöfer, J.Amer.Chem.Soc., 96,4283(1974)
- 63) A.Komorija and C.H.Yoder, J.Amer.Chem.Soc., 94,5285(1972)
J.F.Klebe, Accounts Chem.Res., 3,299(1970)
- 64) G.J.Bishop, B.J.Price and J.O.Sutherland, Chem.Comm., 672(1967)
- 65) A.Nürrenbach und H.Pommer, Lieb.Ann.Chem. 721,41(1969)
- 66) Houben-Weyl Bd. 10/2, S.30 ff. (1967)
- 67) L.H.Sommer, Intra-Science Chem.Rept. Vol.7, Nr.4, Seite 29(1971)
- 68) M.Ali, C.Eaborn and D.R.M.Walton, J.Organomet.Chem., 78,83(1974)
- 69) M.Lesbre, P.Mazerolles et S.Satgé, The Organic Compounds of Germanium, London, S.557(1971)
- 70) M.V.George and P.B.Talukdam, J.Organomet.Chem., 5,397(1966)
- 71) U.Blaukat und W.P.Neumann, J.Organomet.Chem., 49,323(1973)
- 72) R.Gösl und A.Meuwesen, Chem.Ber., 92,2521(1959)
- 73) F.Weygand und W.Steglich, Chem.Ber., 92,313(1959)
- 74) A.W.Jarvie and A.D.Lewis, J.Chem.Soc., 1073(1963)
- 75) G.T.A.Chandra, M.F.Lappert, Chem.Comm., 116(1967)
- 76) C.M.Wright, E.L.Muetterties, Inorg.Synth., 10,137(1967)
- 77) H.Schmidbaur und W.Findeiss, Chem.Ber., 99,2187(1966)
- 78) W.Neumann, Die organische Chemie des Zinns, F.Enke-Verlag 1967
- 79) N.Rabjohn, Org.Synth., Coll.Vol.III, 376(1955)
- 80) H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem., 12,23(1968)
- 81) H.E.Ulmer, L.C.D.Groeneweghe, L.Maier, J.Inorg.Nucl.Chem.,20,82(1961)
- 82) G.P.van der Kelen, M.A.Hermann, Bull.Soc.chim.Belges, 65,343(1956)
- 83) J.E.Griffiths, Inorg.Chem., 2,375(1963)
- 84) H.Schmidbaur und S.Waldmann, Chem.Ber., 97,3381(1964)
- 85) S.O.Grimm, W.Mc.Farlane, J.Org.Chem., 32,781(1967)
- 86) H.H.Sisler und S.R.Jain, Inorg.Chem., 7,104(1967)
- 87) Topics in Phosphorus-Chemistry, Bd.5, ³¹P-Nuclear Magnetic Resonance, Interscience Publishers, 1967
- 88) R.E.Hess, Inorg.Chim.Acta, 1971,161
- 89) J.C.Summers and H.H.Sisler, Inorg.Chem., 1970,862
- 90) B.E.Mann, C.Masters, B.L.Shaw, J.Chem.Soc. A, 1971,2976 und 1104

- 91) D.W.Adamson, J.Kenner, J.Chem.Soc.(London), 1551(1937)
- 92) D.F.Koster, A.Denti, J.Chem.Phys., 41,582(1964)
- 93) Houben-Weyl, Bd. 10/4, S.553(1968)
- 94) E.Lindner und K.Schardt, J.Organomet.Chem., 81,145(1974)
sowie N.Wiberg und G.Preiner, unveröffentlicht
- 95) W.Kitching, C.W.Fong and A.J.Smith, J.Amer.Chem.Soc., 91,767(1969)

Werner Schneid

Lebenslauf

26. 9.1946	in Augsburg geboren
	Eltern: Karl Walter Schneid, Elektromeister
	Klara Schneid, Angestellte
1952 - 1956	Volksschule vor dem Roten Tor, Augsburg
1956 - 1965	Humanistisches Gymnasium bei St. Anna, Augsburg
	Abschluß: Abitur
1965 - 1970	Studium der Chemie an der Universität München
13.10.1970	Diplomchemiker-Hauptprüfung
Nov. 1970 bis Okt. 1971	Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie (Prof.Dr.N.Wiberg)
seit Nov.1971	Doktorarbeit am selben Institut (Prof.Dr.N.Wiberg)
seit Aug.1973	Verwalter der Dienstgeschäfte eines wissenschaft- lichen Assistenten

CONTENTS

1. Introduction
2. The first part of the book
3. The second part of the book
4. The third part of the book
5. The fourth part of the book
6. The fifth part of the book
7. The sixth part of the book
8. The seventh part of the book
9. The eighth part of the book
10. The ninth part of the book
11. The tenth part of the book
12. The eleventh part of the book
13. The twelfth part of the book
14. The thirteenth part of the book
15. The fourteenth part of the book
16. The fifteenth part of the book
17. The sixteenth part of the book
18. The seventeenth part of the book
19. The eighteenth part of the book
20. The nineteenth part of the book
21. The twentieth part of the book
22. The twenty-first part of the book
23. The twenty-second part of the book
24. The twenty-third part of the book
25. The twenty-fourth part of the book
26. The twenty-fifth part of the book
27. The twenty-sixth part of the book
28. The twenty-seventh part of the book
29. The twenty-eighth part of the book
30. The twenty-ninth part of the book
31. The thirtieth part of the book
32. The thirty-first part of the book
33. The thirty-second part of the book
34. The thirty-third part of the book
35. The thirty-fourth part of the book
36. The thirty-fifth part of the book
37. The thirty-sixth part of the book
38. The thirty-seventh part of the book
39. The thirty-eighth part of the book
40. The thirty-ninth part of the book
41. The fortieth part of the book
42. The forty-first part of the book
43. The forty-second part of the book
44. The forty-third part of the book
45. The forty-fourth part of the book
46. The forty-fifth part of the book
47. The forty-sixth part of the book
48. The forty-seventh part of the book
49. The forty-eighth part of the book
50. The forty-ninth part of the book
51. The fiftieth part of the book

1. Introduction	1
2. The first part of the book	10
3. The second part of the book	20
4. The third part of the book	30
5. The fourth part of the book	40
6. The fifth part of the book	50
7. The sixth part of the book	60
8. The seventh part of the book	70
9. The eighth part of the book	80
10. The ninth part of the book	90
11. The tenth part of the book	100
12. The eleventh part of the book	110
13. The twelfth part of the book	120
14. The thirteenth part of the book	130
15. The fourteenth part of the book	140
16. The fifteenth part of the book	150
17. The sixteenth part of the book	160
18. The seventeenth part of the book	170
19. The eighteenth part of the book	180
20. The nineteenth part of the book	190
21. The twentieth part of the book	200
22. The twenty-first part of the book	210
23. The twenty-second part of the book	220
24. The twenty-third part of the book	230
25. The twenty-fourth part of the book	240
26. The twenty-fifth part of the book	250
27. The twenty-sixth part of the book	260
28. The twenty-seventh part of the book	270
29. The twenty-eighth part of the book	280
30. The twenty-ninth part of the book	290
31. The thirtieth part of the book	300
32. The thirty-first part of the book	310
33. The thirty-second part of the book	320
34. The thirty-third part of the book	330
35. The thirty-fourth part of the book	340
36. The thirty-fifth part of the book	350
37. The thirty-sixth part of the book	360
38. The thirty-seventh part of the book	370
39. The thirty-eighth part of the book	380
40. The thirty-ninth part of the book	390
41. The fortieth part of the book	400
42. The forty-first part of the book	410
43. The forty-second part of the book	420
44. The forty-third part of the book	430
45. The forty-fourth part of the book	440
46. The forty-fifth part of the book	450
47. The forty-sixth part of the book	460
48. The forty-seventh part of the book	470
49. The forty-eighth part of the book	480
50. The forty-ninth part of the book	490
51. The fiftieth part of the book	500

